# Olefin-, Aromaten- und Allyl-Komplexe des Vanadiums aus Vanadocen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
VOLKER WISKAMP
aus Duisburg

1981

# Olefin-, Aromaten- und Allyl-Komplexe des Vanadiums aus Vanadocen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
VOLKER WISKAMP
aus Duisburg

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Priv.-Doz. Dr. K. Jonas

Korreferent: Prof. Dr. G. Snatzke

Tag der mündlichen Prüfung: 29. 10. 1981

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Klaus Jonas im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. Günther Wilke, danke ich herzlichst für die freundliche Aufnahme am Institut und die mir jederzeit gewährte großzügige Unterstützung.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Klaus Jonas, meinem verehrten Doktorvater, danke ich für die Überlassung des Themas, die wissenschaftliche Anleitung und die ausgezeichnete Betreuung der Arbeit.

Den folgenden Herren und ihren Mitarbeitern danke ich für die von ihnen durchgeführten Messungen, Auswertungen und Interpretationshilfen:
Dr. D. Henneberg (Massenspektrometrie), Prof. Dr. H. Hoberg (Messung der magnetischen Suszeptibilität), Prof. Dr. E.G. Hoffmann, Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott und Dr. K. Seevogel (Kernresonanz- und IR-Spektroskopie), Priv.-Doz. Dr. C. Krüger (Röntgenstrukturanalytik) und Dr. G. Schomburg (Gaschromatographie).

Mein besonderer Dank gilt Frau G. Przybylski und den Herren D. Barnke, W. Walter und A. Zonta, die die präparativen Arbeiten mit viel Engagement unterstützt haben.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften danke ich für ein Promotionsstipendium.

Herrn Prof. Dr. G. Snatzke danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Allen Institutsangehörigen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, danke ich herzlich.

In Dankbarkeit

meinen lieben Eltern

Inhaltsverzeichnis


| | | Seite |
|---|---|---|
| Allgemeiner Teil | | |
| | Einleitung | 1 |
| 1. | Der erste Reaktionsschritt der reduktiven $C_5H_5$-Ablösung beim Vanadocen - Synthese und Eigenschaften von $K\left[Cp_2V\right]$ (1) | 3 |
| 2. | Reaktionen von $K\left[Cp_2V\right]$ (1) mit Komplexbildnern | 5 |
| 2.1. | Allgemeines zu Komplexbildnern in der Organoübergangsmetallchemie | 5 |
| 2.2. | Reaktion von $K\left[Cp_2V\right]$ (1) mit Kohlenmonoxid - ein neuer und einfacher Weg zu $CpV(CO)_4$ (2) | 7 |
| 2.3. | Reaktion von $K\left[Cp_2V\right]$ (1) mit Triphenylphosphan - Synthese und Eigenschaften von $K\left[CpVPPh_3\right]$ (3) | 9 |
| 2.3.1. | Synthese, Struktur und reaktives Verhalten von $CpVPPh_3$ (4) | 11 |
| 2.4. | $CpV(C_4H_6)PMe_3$ (9) aus $K\left[Cp_2V\right]$ (1), Trimethylphosphan und Butadien | 14 |
| 2.4.1. | Der Übergang eines komplexgebundenen Butadien- und Ethylenmoleküls in einen Vanadium-$C_6H_{10}$-Metallacyclus | 18 |
| 2.4.2. | Der Übergang zweier komplexgebundener Butadienmoleküle in einen Vanadium-$C_8H_{12}$-Metallacyclus | 21 |
| 2.5. | $K\left[CpV(C_8H_{12})\right]$ (19) aus $K\left[Cp_2V\right]$ (1) und Butadien | 27 |
| 2.6. | Eine neuartige, zweikernige Hydridovanadiumverbindung mit Benzol als Brückenligand | 29 |
| 2.6.1. | Synthese, Kristallstruktur und Bindungsverhältnisse von $(CpVH)_2(C_6H_6)$ (20) | 29 |
| 2.6.2. | Zur Bildung von $(CpVH)_2(C_6H_6)$ (20) | 33 |
| 2.6.3. | Reaktionen von $(CpVH)_2(C_6H_6)$ (20) mit Kohlenmonoxid bzw. Organolithiumverbindungen | 35 |
| 2.6.4. | $(CpVITHF)_2$ (16) aus $(CpVH)_2(C_6H_6)$ (20) und Jod | 36 |
| 2.6.5. | Reaktionen von $(CpVITHF)_2$ (16) mit Organolithiumverbindungen bzw. $LiP(Cy)_2$ | 37 |
| 2.6.6. | Addukte aus $(CpVITHF)_2$ (16) und Phosphanen | 39 |

Seite

3. Doppelte Umsetzungen von Vanadocen mit Lithiumorganylen 42

3.1. Erläuterung des Begriffes "Doppelte Umsetzung" und dessen Abgrenzung gegen den Begriff "Reduktive Cyclopentadienylablösung mittels Alkalimetallen" 42

3.2.1. Doppelte Umsetzung von Vanadocen mit Lithiumallyl - Synthese, Struktur und reaktives Verhalten von $Li\left[CpV(C_3H_5)_2\right]$ (22) 43

3.2.2. $CpV(C_3H_5)_2$ (32) durch Delithiierung von $Li\left[CpV(C_3H_5)_2\right]$ (22) 46

3.3. Doppelte Umsetzung von Vanadocen mit $Li_2COT$ - Synthese und reaktives Verhalten von $Li\left[CpVCOT\right]$ (37) 48

4. Neue Dreikernkomplexe des Vanadiums aus Alkalimetallvanadaten und Metallhalogeniden 50

Zusammenfassung 51

Experimenteller Teil

5.0.1. Lösungsmittel und Ausgangsstoffe 55

5.0.2. Elementaranalysen 56

5.0.3. Schmelzpunkte 56

5.0.4. Bestimmung der komplexgebundenen Liganden durch Verdrängung mit Kohlenmonoxid 56

5.0.5. Bestimmung komplexgebundener Liganden durch Protolyse 56

5.0.6. Spektroskopische Messungen 57

5.0.7. Sonstige physikalische Messungen 58

5.1.1. Kalium-bis(η-cyclopentadienyl)vanadat(I) (1) 58

5.1.2. Ethanolyse von 1 59

5.2. (η-Cyclopentadienyl)tetra(carbonyl)vanadium(I) (2) 60

5.3.1. Kalium-(η-cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)-vanadat(0) (3) 60

| | | Seite |
|---|---|---|
| 5.3.2. | Umsetzung von 3 mit CO | 61 |
| 5.3.3. | Ethanolyse von 3 | 61 |
| 5.4.1. | ($\eta$-Cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)-vanadium(I) (4) | 61 |
| 5.4.2. | Umsetzung von 4 mit CO | 62 |
| 5.4.3. | Umsetzung von 4 mit 1 | 62 |
| 5.4.4. | Umsetzung von 4 mit NiCDT | 63 |
| 5.5.1. | ($\eta$-Cyclopentadienyl)($\eta^3$-allyl)(triphenylphosphan)-bromovanadium(III) (7) | 63 |
| 5.5.2. | Protolyse von 7 | 64 |
| 5.6. | Lithium-($\eta$-cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)-vanadat(0) (8) | 64 |
| 5.7.1. | ($\eta$-Cyclopentadienyl)(butadien)(trimethyl-phosphan)vanadium(I) (9) | 64 |
| 5.7.2. | Umsetzung von 9 mit CO | 65 |
| 5.7.3. | Umsetzung von 9 mit CHT | 66 |
| 5.8. | Lithium-($\eta$-cyclopentadienyl)(butadien)(trimethyl-phosphan)vanadat(0) (12) | 67 |
| 5.9.1. | ($\eta$-Cyclopentadienyl)(hexen-diyl)(trimethyl-phosphan)vanadium(III) (14) | 67 |
| 5.9.2. | Umsetzung von 14 mit CO | 68 |
| 5.9.3. | Protolyse von 14 | 68 |
| 5.10.1. | ($\eta$-Cyclopentadienyl)(octadien-diyl)-vanadium(III) (15) | 68 |
| 5.10.2. | Umsetzung von 15 mit CO | 69 |
| 5.10.3. | Umsetzung von 15 mit CHT | 69 |
| 5.10.4. | Umsetzung von 15 mit 1 | 70 |
| 5.11.1. | ($\eta$-Cyclopentadienyl)($\eta^3$-allyl)bromo-vanadium(III) (17) | 70 |
| 5.11.2. | Protolyse von 17 | 71 |
| 5.12.1. | Lithium-($\eta$-cyclopentadienyl)(octadien-diyl)-vanadat(II) (18) | 71 |
| 5.12.2. | Ethanolyse von 18 | 72 |
| 5.13.1. | Kalium-($\eta$-cyclopentadienyl)(octadien-diyl)-vanadat(II) (19) | 72 |

Seite

5.13.2. Umsetzung von 19 mit CO 73
5.13.3. Protolyse von 19 73
5.14.1. Bis[(η-cyclopentadienyl)(hydrido)vanadium]-benzol (20) 73
5.14.2. Umsetzung von 20 mit CO 74
5.14.3. Umsetzung von 20 mit LiPh 74
5.14.4. Umsetzung von 20 mit LiEt 75
5.15.1. (η-Cyclopentadienyl)iodovanadium(II) (16) 75
5.15.2. Umsetzung von 16 mit CO 76
5.15.3. Ethanolyse von 16 76
5.15.4. Umsetzung von 16 mit Acetonitril 76
5.15.5. 16 aus $CpV(C_8H_{12})$ (15) und Jod 76
5.16.1. Lithium-[bis[(η-cyclopentadienyl)vanadium]-tris(dicyclohexylphosphid)] (23) 77
5.16.2. Ethanolyse von 23 77
5.17.1. (η-Cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)iodovanadium(II) (24) 78
5.17.2. Umsetzung von 24 mit CO 78
5.18.1. (η-Cyclopentadienyl)[ethylenbis(diphenylphosphan)]-iodovanadium(II) (25) 79
5.18.2. Umsetzung von 25 mit CO 79
5.19. (η-Cyclopentadienyl)[ethylenbis(dicyclohexylphosphan)]iodovanadium(II) (26) 80
5.20.1. Lithium-(η-cyclopentadienyl)bis($\eta^3$-allyl)-vanadat(II) (22) 81
5.20.2. Umsetzung von 22 mit CO 81
5.20.3. Protolyse von 22 82
5.20.4. Umsetzung von 22 mit Wasserstoff 82
5.21.1. Lithium-(η-cyclopentadienyl)(naphthalin)-vanadat(0) (31) 82
5.21.2. Umsetzung von 31 mit CO 83
5.22.1. (η-Cyclopentadienyl)bis($\eta^3$-allyl)vanadium(III) (32) 83
5.22.2. Umsetzung von 32 mit CO 85
5.22.3. Protolyse von 32 85
5.22.4. Umsetzung von 32 mit Methyleniodid 85
5.22.5. Umsetzung von 32 mit Aceton 85

Seite

5.23.1. Kalium-(η-cyclopentadienyl)bis(η³-allyl)-vanadat(II) (33) 86
5.23.2. Protolyse von 33 86
5.24.1. (η-Cyclopentadienyl)(η³-allyl)iodovanadium(III) (34) 87
5.24.2. Protolyse von 34 87
5.25. (η-Cyclopentadienyl)(η³-allyl)(triphenylphosphan)-iodovanadium(III) (35) 88
5.26. (η-Cyclopentadienyl)(η³-allyl)(trimethylphosphan)-iodovanadium(III) (36) 88
5.27.1. Lithium-(η-cyclopentadienyl)(cyclooctatetraen)-vanadat(II) (37) 89
5.27.2. Umsetzung von 37 mit CO 89
5.28. (η-Cyclopentadienyl)(η³-allyl)(cyclooctatetraen)-vanadium(II) (39) 90
5.29. Bis-[(η-cyclopentadienyl)(octadien-diyl)-vanadium]zink (40) 91
5.30. Bis-[(η-cyclopentadienyl)bis(η³-allyl)vanadium]-zink (41) 91
5.31. Bis-[(η-cyclopentadienyl)(cyclooctatetraen)-vanadium]zink (42) 92
5.32. Bis-[(η-cyclopentadienyl)(octadien-diyl)vanadium]-mangan (43) 93
5.33. Bis-[(η-cyclopentadienyl)bis(η³-allyl)vanadium]-mangan (44) 93
5.34. Bis-[(η-cyclopentadienyl)(cyclooctatetraen)-vanadium]mangan (45) 93

Literaturverzeichnis 94

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

| | |
|---|---|
| BM | Bohrsches Magneton |
| CDT | Cyclododecatrien |
| CHT | Cycloheptatrien |
| COD | Cyclooctadien |
| COT | Cyclooctatetraen |
| Cp | Cyclopentadienyl- |
| Cy | Cyclohexyl- |
| dcpe | Ethylenbis(dicyclohexylphosphan) |
| diphos | Ethylenbis(diphenylphosphan) |
| Et | Ethyl- |
| Fp | Festpunkt |
| HV | Hochvakuum ($10^{-3}$ bis $10^{-4}$ Torr) |
| LM | Lösungsmittel |
| m | mittelstark |
| $M_A$ | Alkalimetall |
| $M_T$ | Übergangsmetall |
| Me | Methyl- |
| MG | Molekulargewicht |
| ÖV | Ölpumpenvakuum ($10^{-1}$ bis $10^{-2}$ Torr) |
| Ph | Phenyl- |
| RT | Raumtemperatur |
| s | stark |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMED | N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin |
| w | schwach |

# A l l g e m e i n e r  T e i l

## Einleitung

Bereits seit 1957 ist bekannt, daß bestimmte Metallocene mit Alkalimetall zu Alkalimetallcyclopentadienid und elementarem Übergangsmetall ($M_T$) reagieren; z.B. nach Gl. (1) [1]:

$$Cp_2Fe + 2\ Li \longrightarrow 2\ LiCp + Fe \qquad (1)$$

Aber erst die Untersuchungen von K. Jonas und Mitarbeitern haben gezeigt, daß derartige Reaktionen einen bequemen Weg zur Erzeugung "nackter" Übergangsmetallatome eröffnen, der sich zur Synthese von Organoübergangsmetallverbindungen niedervalenter Übergangsmetalle eignet [2]. Setzt man dementsprechend Metallocene wie Nickelocen, Cobaltocen oder Ferrocen in Gegenwart von Komplexbildnern, z.B. Olefinen, mit Alkalimetall ($M_A$) um, so bleibt die Übergangsmetallabscheidung gemäß Gl. (1) in der Tat aus.

$$Cp_2M_T \xrightarrow[-M_ACp]{M_A,\ Olefin} (M_A)_x(Cp)M_T(Olefin)_z \qquad (2)$$

$$\xrightarrow[-M_ACp]{M_A,\ Olefin} (Olefin)_zM_T \xrightarrow{M_A} (M_A)_xM_T(Olefin)_z$$

Vielmehr entstehen jetzt unter Ablösung der Cp-Liganden vom Übergangsmetallatom als $M_ACp$ z.B. in THF schon bei tiefer Temperatur in Ausbeuten über 65 % alkalimetallfreie oder auch alkalimetallhaltige Olefin-Übergangsmetall-Komplexe, die ein oder zwei $M_A$-Atome pro $M_T$ enthalten können. Außerdem ist es möglich, je nach

Molverhältnis der Ausgangsstoffe und Wahl der Reaktionsbedingungen sowie je nach Art des Übergangsmetalls einen oder beide Cp-Liganden vom $M_T$-Atom abzulösen, so daß sich nach dieser Methode Cp-haltige oder Cp-freie Olefin-Übergangsmetall- und Alkalimetall-Olefin-Übergangsmetall-Komplexe herstellen lassen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte überprüft werden, ob diese für die "Hüttenmetalle" Ni, Co und Fe entwickelte Synthesemethode auch auf Übergangsmetalle übertragbar ist, die wie das Vanadium weiter links im Periodensystem der Elemente stehen. Dies erschien umso lohnender, als abgesehen von einer Vielzahl CO-, NO- und Phosphanhaltiger Organovanadiumverbindungen bis zu Beginn meiner Arbeit nur relativ wenige Organovanadiumverbindungen bekannt waren, in denen ausschließlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffreste am Zentralatom koordiniert sind. Neben den Sandwichkomplexen $Cp_2V$ [3], $(C_6H_6)_2V$ [4] und $CpV(C_7H_7)$ [5] und deren Derivaten ist vor allem das Trisallylvanadium [6] zu erwähnen. Letztere Verbindung, die aus $VCl_3$ und $C_3H_5MgBr$ dargestellt wurde, ist thermisch sehr instabil. Sie erwies sich als Katalysator für die Polymerisation von Butadien.

Es erschien somit eine reizvolle Aufgabe, ausgehend von Vanadocen neue Organovanadiumverbindungen herzustellen, die ausschließlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe als Liganden enthalten. Darüber hinaus sollte deren reaktives Verhalten gegenüber anderen Komplexbildnern, wie z.B. Phosphanen oder Kohlenmonoxid, studiert und mit dem von bekannten Organovanadiumverbindungen, insbesondere mit der Reaktivität des Vanadocens, verglichen werden.

## 1. Der erste Reaktionsschritt der reduktiven $C_5H_5$-Ablösung beim Vanadocen - Synthese und Eigenschaften von $K[Cp_2V]$ (1)

1978 gelang D. Habermann und K. Jonas [2] durch Umsetzung von Cobaltocen mit Alkalimetallen die Synthese von $M_A[Cp_2Co]$, ($M_A$ = Li, K). Mit dem Ziel, eine entsprechende Alkalimetallverbindung des Vanadiums herzustellen, überprüfte ich die Reaktivität von Alkalimetallen gegenüber Vanadocen, zumal bereits W.E. Geiger [7] im Jahre 1977 gezeigt hatte, daß sich $Cp_2V$ elektrochemisch zum Monoanion reduzieren läßt ($E_o(Cp_2V^{\oplus}/Cp_2V) = -2.74$ V).

Rührt man eine Lösung von Vanadocen in THF bei -78°C mit kleinen Kaliumkugeln, so beobachtet man schon nach kurzer Zeit eine intensive Rotfärbung der Lösung. Filtriert man nach einigen Stunden vom überschüssigen Kalium ab und gibt Ether zum Filtrat, so läßt sich eine Verbindung der Zusammensetzung 1 ausfällen.

$$Cp_2V^{\cdot} + K \longrightarrow \underset{1}{K[Cp_2V]} \qquad (3)$$

Kalium-bis($\eta$-cyclopentadienyl)vanadat(I) (1) wurde bei -78°C als rotes Pulver in über 80 %-iger Ausbeute isoliert. Laut Metallanalysen enthält die Verbindung 1 je nach Trocknungsgrad 2 bis 2.5 Moleküle THF und Ether. 1 zersetzt sich bereits oberhalb -60°C.

Die Existenz von $K[Cp_2V]$ (1) sowie dessen weiter unten beschriebene Eigenschaften zeigen, daß Vanadocen als ein übergangsmetallorganischer Alkalimetallträger anzusprechen ist und man in dieser Hinsicht Vanadocen den binären Nickel-Olefin-Komplexen $(COD)_2Ni$ und CDTNi sowie den Cobaltverbindungen $Cp_2Co$ und CpCoCOD an die

Seite zu stellen hat. Diese Nickel- und Cobaltverbindungen reagieren nämlich ebenfalls mit Alkalimetallen zu löslichen Alkalimetall-Übergangsmetallverbindungen z.B. zu $Li_2Ni(COD)_2$, $Li_2NiCDT$ [8] bzw. zu $M_A[Cp_2Co]$ und $M_A[CpCoCOD]$ [2], die ihrerseits überaus starke Reduktionsmittel darstellen. So läßt sich z.B. Biphenyl, dessen Redoxpotential polarographisch zu -2.8 V gegenüber der gesättigten Kalomelelektrode ermittel wurde [9], durch $Li_2Ni(COD)_2$ zum Radikalanion reduzieren.

$$Li_2Ni(COD)_2 + 2\ Biphenyl \xrightarrow{THF} (COD)_2Ni + 2\ Li[Biphenyl] \qquad (4)$$

Demgegenüber stellt die Lithium-Cobalt-Verbindung $Li[CpCoCOD]$ ein etwas schwächeres Reduktionsmittel dar. Zwar reagiert sie unter Lithium-Übertragung noch mit Anthracen (-2.0 V), jedoch nicht mehr mit Naphthalin (-2.6 V) [2].

Wie ich fand, sind auch mit $K[Cp_2V]$ (1) entsprechende Reduktionen möglich. Die Übertragung des Kaliums von 1 auf Naphthalin zeigt exemplarisch die hohe Reduktionskraft dieser Kalium-Vanadium-Verbindung.

$$K[Cp_2V] + Naphthalin \xrightarrow{THF} Cp_2V + K[Naphthalin] \qquad (5)$$
$$1$$

Kühlt man auf -78°C ab, so kristallisiert aus der durch Kaliumnaphthalid tiefgrün gefärbten Reaktionslösung Vanadocen aus.

In Kenntnis dieses Befundes und der Beobachtung, daß Biphenyl durch 1 nicht reduziert wird, ist für 1 ein Redoxpotential anzunehmen, das zwischen -2.8 V und -2.6 V liegt. $K[Cp_2V]$ (1) stellt

demnach ein schwächeres Reduktionsmittel als $Li_2Ni(COD)_2$ und ein stärkeres als $Li[CpCoCOD]$ dar.

Erwartungsgemäß vermag $K[Cp_2V]$ ($\underline{1}$) auch Protonen zu reduzieren. Mit Ethanol als H-acider Verbindung entstanden Vanadocen (56 %), Kaliumethanolat sowie Wasserstoff (94 %).

$$K[Cp_2V] + EtOH \longrightarrow Cp_2V + KOEt + \frac{1}{2} H_2 \qquad (6)$$

$\underline{1}$

## 2. Reaktionen von $K[Cp_2V]$ ($\underline{1}$) mit Komplexbildnern

### 2.1. Allgemeines zu Komplexbildnern in der Organoübergangsmetallchemie

Eine charakteristische Eigenschaft der Übergangsmetalle ist deren Komplexbildungsvermögen mit einer Vielzahl von Neutralmolekülen. Zu den auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzten Neutralmolekülen (Komplexbildnern) gehören insbesondere Kohlenmonoxid, Phosphane und Olefine. In vielen der sowohl in der Literatur beschriebenen als auch von mir synthetisierten neuen Vanadium-Komplexen liegen die Übergangsmetallatome in niedrigen positiven Oxidationsstufen, der Stufe Null oder negativen Oxidationsstufen vor. Daher kann für die erwähnten Liganden die Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen als charakteristisch gelten. Die Fähigkeit dazu beruht auf der Tatsache, daß Ligandmoleküle wie Kohlenmonoxid oder Phosphane neben einsamen Elektronenpaaren noch über leere Orbitale verfügen. Diese unbesetzten Orbitale nehmen unter Ausbildung einer $\pi$-Bindung, welche die durch Abgabe des

einsamen Elektronenpaares an das Metall entstehende $\sigma$-Bindung verstärkt, Elektronendichte aus besetzten Metall-Obitalen auf. Dadurch kann die hohe Elektronendichte am Metallatom - die notwendigerweise in niederen Oxidationsstufen auftritt - auf die Liganden delokalisiert werden.

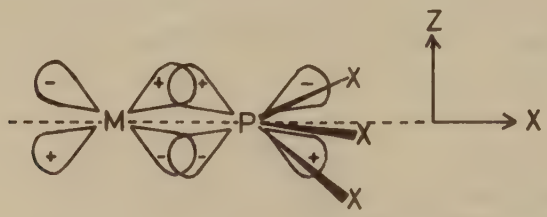
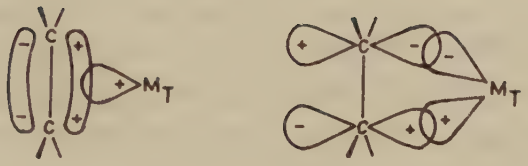



Abb. 1: Schematische Darstellung der Rückbindung aus einem besetzten Metall-d-Orbital in ein leeres Phosphor-3d-Orbital in $PX_3$-Liganden

Etwas andere Bindungsverhältnisse als die in Komplexen mit $\sigma$-Donor-$\pi$-Akzeptor-Liganden wie CO oder Phosphanen liegen in den sogenannten $\pi$-Komplexen vor. In $\pi$-Komplexen verwenden die Liganden, z.B. Olefine, ihre $\pi$-Orbitale zur Rückbindung und Donorbindung, d.h. die Übergangsmetall-Olefin-Bindung kommt nach Dewar und Chatt durch zwei voneinander abhängige Beiträge zustande:

(a) durch Überlappung des $\pi$-Orbitals des Olefins mit einem Akzeptor-Metallorbital vom $\sigma$-Typ und

(b) durch Rückbindung, die aus einem Abfluß von Elektronendichte aus besetzten Metall $d_{xy}$- oder anderen $d_\pi$-$p_\pi$-Hybridorbitalen in das antibindende Orbital an den Kohlenstoffatomen resultiert [10].




σ-Donorbindung  π-Rückbindung

Abb. 2: Schematische Darstellung der Olefin-Metall-Bindung nach Dewar

In den nachfolgenden Kapiteln (2.2. bis 2.6.) werden Reaktionen von $K\left[Cp_2V\right]$ ($\underline{1}$) mit Komplexbildnern wie Kohlenmonoxid, Phosphanen und Olefinen beschrieben. Strukturen und reaktives Verhalten der dabei entstehenden neuen Organovanadiumverbindungen werden diskutiert und miteinander verglichen.

## 2.2. Reaktion von $K\left[Cp_2V\right]$ ($\underline{1}$) mit Kohlenmonoxid - ein neuer und einfacher Weg zu $CpV(CO)_4$ ($\underline{2}$)

1954 berichteten E.O. Fischer und Mitarbeiter [3] über die Darstellung von $CpV(CO)_4$ ($\underline{2}$) aus Vanadocen und Kohlenmonoxid bei hohem Druck und hoher Temperatur.

$$Cp_2V \xrightarrow[100^{\circ}C]{CO\ (200\text{-}300\ bar)} \underset{\underline{2}}{CpV(CO)_4} \qquad (7)$$

Die Ausbeute an $\underline{2}$ betrug 60 %. Zehn Jahre später wurde für $\underline{2}$ eine modifizierte Synthese angegeben, die die Isolierung des pyrophoren Vanadocens vermeidet. Nach King und Stone [11] werden NaCp und $VCl_3$ (Molverhältnis 3:1) in THF im Autoklaven bei einem CO-Druck von 50 - 70 bar auf 120 - 140°C erhitzt. Die Ausbeute an $\underline{2}$ beträgt so 15 - 25 % und kann durch weitere Druckerhöhung (310 bar) auf 50 % gesteigert werden.

$CpV(CO)_4$ ($\underline{2}$) nimmt eine Art Schlüsselstellung in der vanadiumorganischen Komplexchemie ein. Besondere Bedeutung haben dabei die photochemisch induzierten Austauschreaktionen von CO gegen Olefine [12] und Phosphane [13] sowie die Reduktion des $CpV(CO)_4$ ($\underline{2}$) mit Alkalimetallen zu $(M_A)_2[CpV(CO)_3]$ [14] erlangt.

Wie ich fand, ist $CpV(CO)_4$ ($\underline{2}$) ausgehend von $K[Cp_2V]$ ($\underline{1}$) bereits unter sehr milden Reaktionsbedingungen zugänglich. Man setzt dazu eine THF-Lösung von $\underline{1}$ bei -78°C bis RT mit CO (1 bar) um. Neben KCp entsteht $CpV(CO)_4$ ($\underline{2}$), das durch Sublimation in reiner Form isoliert werden kann (60 % Ausbeute).

$$\underset{\underline{1}}{K[Cp_2V]} + 4\ CO \xrightarrow[1\ bar]{-78^{\circ}C\ bis\ RT} \underset{\underline{2}}{CpV(CO)_4} + KCp \qquad (8)$$

In enger Beziehung zu Gl. (8) steht der Befund von Fachinetti, Nero und Floriani [15] aus dem Jahre 1976, die $CpV(CO)_4$ ($\underline{2}$) aus $Cp_2VCO$, Natrium und CO hergestellt haben (70 % Ausbeute).

$$Cp_2V + CO \longrightarrow Cp_2VCO \xrightarrow[-NaCp]{Na,\ 3\ CO} \underset{\underline{2}}{CpV(CO)_4} \qquad (9)$$

## 2.3. Reaktion von $K[Cp_2V]$ (1) mit Triphenylphosphan - Synthese und Eigenschaften von $K[CpVPPh_3]$ (3)

Wie bereits in Kapitel 2.1. erwähnt, sind in der übergangsmetallorganischen Komplexchemie Phosphane aufgrund ihrer $\sigma$-Donor- und $\pi$-Akzeptoreigenschaften geeignete und daher häufig eingesetzte Ligandmoleküle. Es war daher von Interesse zu überprüfen, ob durch reduktive Ablösung der Cp-Ringe vom Vanadocen in Gegenwart von Phosphanen die Synthese neuer phosphanhaltiger Vanadium-Verbindungen gelingt.

Monophosphane wie Trimethylphosphan oder Tricyclohexylphosphan sowie das chelatisierende Diphosphan $(C_6H_{11})_2P(CH_2)_2P(C_6H_{11})_2$ (dcpe) zeigen keine Reaktion mit $K[Cp_2V]$ (1). Hingegen kann der definierte, kaliumhaltige Cyclopentadienyl-Phosphan-Komplex 3 aus Triphenylphosphan und $K[Cp_2V]$ (1) dargestellt werden.

$$2\ \underset{1}{K[Cp_2V]} + PPh_3 \longrightarrow \underset{3}{K[CpVPPh_3]} + Cp_2V + KCp \qquad (10)$$

Gemäß Gl. (10) entstehen außerdem KCp und Vanadocen, das sich durch Sublimation zurückgewinnen läßt (63 % Ausbeute).

Zusatz von Kalium zur Reaktionslösung zwecks Erhöhung der Ausbeute an 3 kann nicht in Frage kommen, da Kalium mit Triphenylphosphan schon bei tiefer Temperatur zu Kaliumphosphid $KPPh_2$ und Kaliumphenyl reagiert [16].

Den durch Gl. (10) summarisch wiedergegebenen Reaktionsverlauf hat man sich im einzelnen wahrscheinlich so vorzustellen, daß zunächst ein $PPh_3$-Molekül das in $K[Cp_2V]$ (1) bereits vorgebildete

KCp verdrängt, woraus isolierbares, im nachfolgenden Kapitel 2.3.1. genauer beschriebenes $CpVPPh_3$ (4) resultiert. Dieses wird dann von noch vorhandenem $K[Cp_2V]$ (1) reduziert, so daß neben $Cp_2V$ der Kalium-Vanadium-Komplex 3 entsteht.

$$K[Cp_2V] \xrightarrow[-KCp]{PPh_3} CpVPPh_3 \xrightarrow[-Cp_2V]{K[Cp_2V]} K[CpVPPh_3] \qquad (11)$$

1 4 3

In Einklang mit dieser Reaktionsfolge steht im übrigen auch der Befund, wonach sich 4 auch mit metallischem Kalium in 3 überführen läßt (vgl. Kap. 2.3.1.).

Kalium-(η-cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)vanadat(0) (3) konnte aus THF/Ether kristallisiert und in 30 %-iger Ausbeute isoliert werden. Laut Metallanalyse enthält 3 1 bis 1.5 Moleküle THF. Die Äquivalentleitfähigkeit von 2.6 $cm^2/\Omega \cdot mol$ zeigt an, daß die Verbindung 3 in THF in frei bewegliche Ionen dissoziiert.

Der in 3 gebundene Triphenylphosphanligand läßt sich bei Raumtemperatur durch Kohlenmonoxid (1 bar) verdrängen. Im Zuge einer Disproportionierung entstehen dabei außerdem der Vanadium(-1)-Komplex $K_2[CpV(CO)_3]$ und die kaliumfreie Vanadium(+1)-Verbindung $CpV(CO)_4$ (2)

$$2\ K[CpVPPh_3] + 7\ CO \longrightarrow K_2[CpV(CO)_3] + CpV(CO)_4 + PPh_3 \qquad (12)$$

3 2

## 2.3.1. Synthese, Struktur und reaktives Verhalten von $CpVPPh_3$ (4)

Setzt man $K[CpVPPh_3]$ (3) mit organischen Halogenverbindungen wie Allylbromid oder mit Metallhalogeniden wie $ZnCl_2$ um, so läßt sich

nach entsprechender Aufarbeitung der Reaktionsansätze kaliumfreies $CpVPPh_3$ (4) isolieren.

$$2\ K\left[CpVPPh_3\right] + ZnCl_2 \longrightarrow 2\ CpVPPh_3 + Zn + 2\ KCl \qquad (13)$$

3 4

Bereits die Zusammensetzung von 4 läßt auf besondere Bindungsverhältnisse in dieser Verbindung schließen. Eine Struktur [+)], in der das Triphenylphosphan wie in der Mehrzahl aller Triphenylphosphan-Übergangsmetall-Komplexe über das Phosphoratom am Zentralatom gebunden ist, ist wenig wahrscheinlich, da in diesem Fall das Vanadium koordinativ stark ungesättigt vorläge (12e-Komplex). Man hat daher viel eher anzunehmen, daß das Triphenylphosphan in 4 über einen Arylrest am Vanadium gebunden wird und dementsprechend als 6e-Ligand gegenüber dem Vanadium fungiert (16e-Komplex).

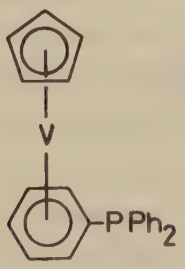



Abb. 3: Strukturvorschlag für $CpVPPh_3$ (4)

---

+) Von 4 wie auch von allen anderen im Folgenden beschriebenen neuen Vanadiumverbindungen liegen keine NMR-Spektren vor, da alle Verbindungen paramagnetisch sind (siehe exp. Teil).

Diese Bindungsverhältnisse würden denen entsprechen, wie sie in den beiden in Abb. 4 wiedergegebenen Komplexen vorliegen. Von beiden Verbindungen liegen Röntgenstrukturanalysen vor [17,18].

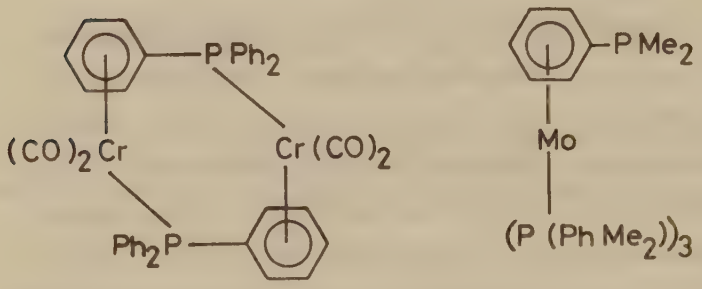
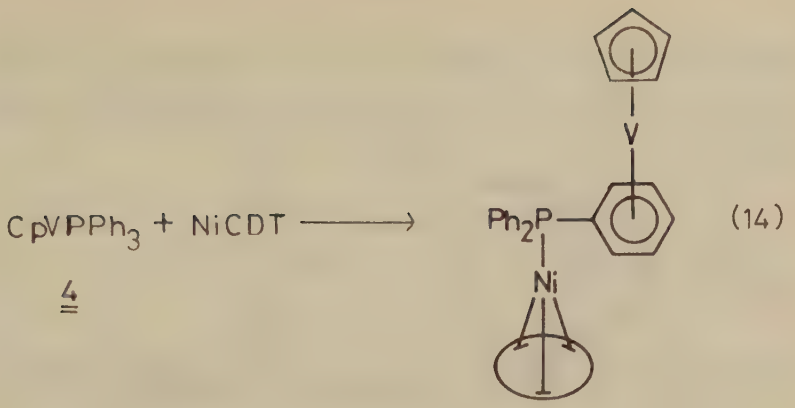
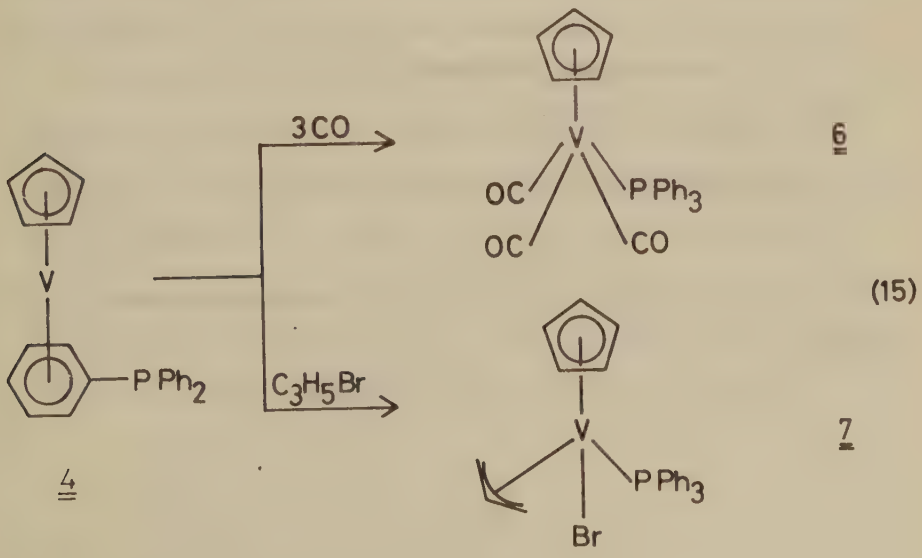



Abb. 4: Beispiele für an Übergangsmetallatome über Arylreste gebundene Phosphane

Der für die Vanadium-Verbindung 4 in Abb. 3 wiedergegebene Strukturvorschlag wird im übrigen gestützt durch Derivatisierung von 4. Man kann nämlich 4 auch als ein modifiziertes Phosphan $PPh_2R$ mit R = VCp auffassen, in dem das Phosphoratom noch über ein freies Elektronenpaar verfügt. In Kenntnis des Befundes, daß CDTNi mit $PR_3$ zu 1:1-Addukten $R_3PNiCDT$ reagiert [19], war zu erwarten, daß die neue Vanadiumverbindung $CpVPPh_3$ (4) in ihrer Funktion als modifiziertes Phosphan dazu ebenfalls in der Lage wäre. Dies habe ich bestätigt gefunden. $CpVPPh_3$ (4) und NiCDT bilden ein definiertes 1:1-Addukt 5, das in Form gelbgrüner Kristalle in 29 %-iger Ausbeute isoliert werden konnte.




Während also das Triphenylphosphan in 4 über einen Arylrest am Vanadium gebunden ist, kommt es bei Umsetzungen von 4 mit Kohlenmonoxid oder auch Allylbromid zur Aufhebung dieser Bindungsbeziehung mit dem Ergebnis, daß in den so erhaltenen Produkten 6 [13] bzw. 7 das Triphenylphosphan nunmehr über das Phosphoratom am Vanadium gebunden wird.



Abschließend sei noch erwähnt, daß die zu 3 analoge Lithiumverbindung $Li\left[CpVPPh_3\right]$ (8) aus $CpVPPh_3$ (4) und elementarem Lithium erhältlich ist.

$$\underset{4}{CpVPPh_3} + Li \longrightarrow \underset{8}{Li\left[CpVPPh_3\right]} \qquad (16)$$

## 2.4. $CpV(C_4H_6)PMe_3$ (9) aus $K\left[Cp_2V\right]$ (1), Trimethylphosphan und Butadien

In Kapitel 2.3. habe ich bereits darauf aufmerksam gemacht, daß $K\left[Cp_2V\right]$ (1) bei tiefer Temperatur (-78°C) gegenüber Trimethylphosphan inert ist. Diese Verhältnisse ändern sich sofort, wenn man einer solchen Reaktionsmischung Butadien zusetzt. Bereits bei -78°C beobachtet man eine Farbveränderung nach gelbbraun sowie das Auskristallisieren von farblosem KCp. Läßt man auf Raumtemperatur kommen, filtriert vom KCp ab, engt das Filtrat zur Trockne ein und extrahiert anschließend den Rückstand mit siedendem Hexan, so kann man den neuen Olefin-Vanadium-Komplex 9 in Form dunkelgrüner Kristalle in 46 %-iger Ausbeute isolieren.

$$\underset{1}{K\left[Cp_2V\right]} + PMe_3 + C_4H_6 \longrightarrow \underset{9}{CpV(C_4H_6)PMe_3} + KCp \qquad (17)$$

Abb. 5 zeigt die röntgenographisch ermittelte Kristallstruktur von 9.

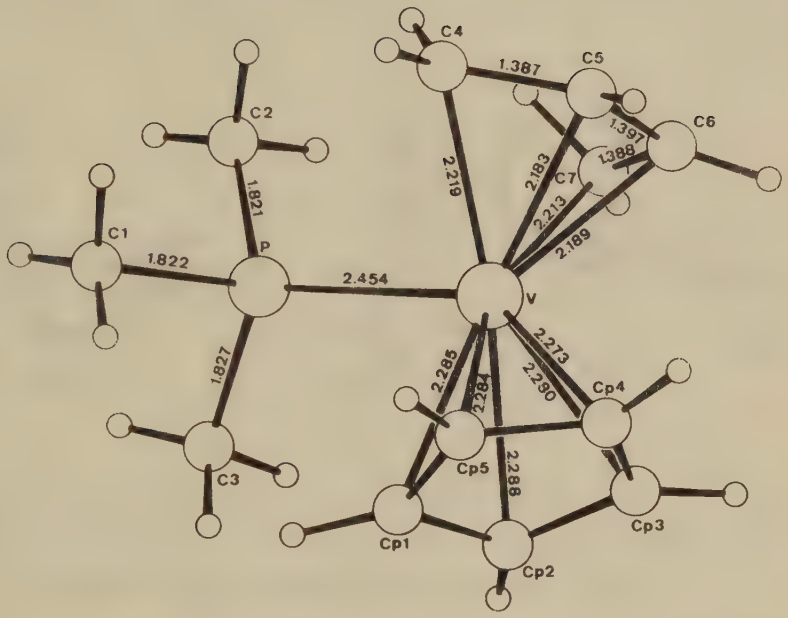
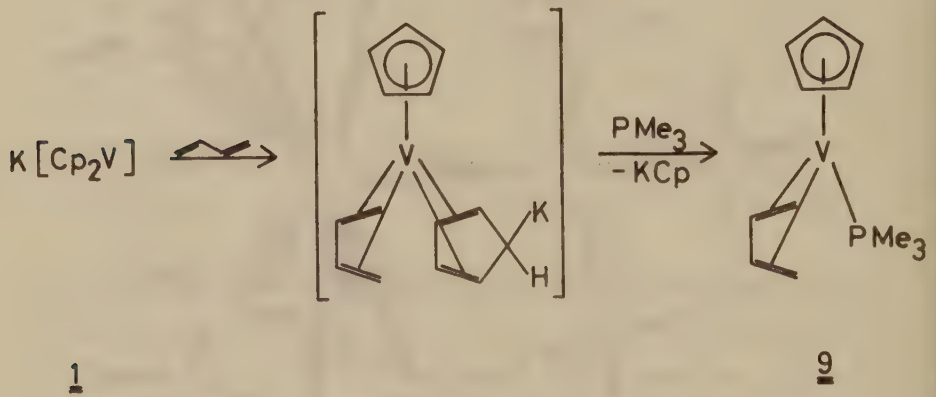



Abb. 5: Kristallstruktur von $CpV(\eta^4\text{-}C_4H_6)PMe_3$ (9)

Danach sind die C-C-Abstände im komplexgebundenen Butadien annähernd gleich. Entsprechendes gilt auch für die Abstände zwischen dem Zentralatom und den vier Kohlenstoffatomen des Butadiens.

Die zu Beginn dieses Kapitels geschilderte Beobachtung, wonach sich eine Mischung von $K[Cp_2V]$ (1) und Trimethylphosphan erst bei Zusatz von Butadien verfärbt, deutet darauf hin, daß die zu

$CpV(C_4H_6)PMe_3$ (9) führende Umsetzung von $K[Cp_2V]$ (1) mit $PMe_3$ und Butadien durch einen Angriff des Butadiens an $K[Cp_2V]$ (1) eingeleitet wird.

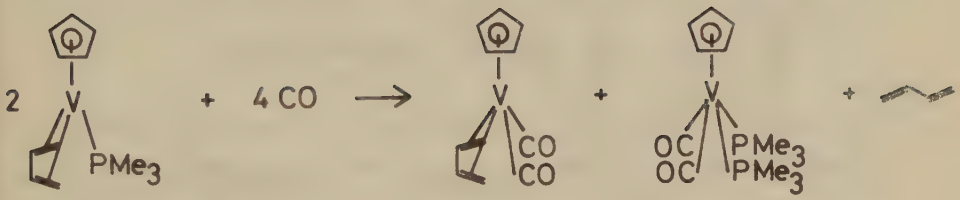



1 9

Abb. 6: Zur Bildung von 9 aus $K[Cp_2V]$ (1), $PMe_3$ und Butadien

Dies könnte zu obigem Intermediat führen, in dem neben einem Cp-Ring und einem Butadien-Molekül ein bereits vorgebildetes KCp-Molekül am Vanadium gebunden ist. Bei Einwirkung von $PMe_3$ wird dieses als solches freigesetzt.

Der neue Olefin-Vanadium-Komplex 9 nimmt bei Raumtemperatur zwei Äquivalente Kohlenmonoxid auf. Dabei wird nur 1 $C_4H_6$/2 V freigesetzt. Dementsprechend läßt sich einerseits der bereits beschriebene Butadien-Vanadium-Komplex $CpV(C_4H_6)(CO)_2$ [12] isolieren sowie außerdem noch eine neue Vanadium-Verbindung, deren Zusammensetzung mit $CpV(PMe_3)_2(CO)_2$ bestimmt wurde.




9 10 11 (18)

Mit Cycloheptatrien reagiert 9 in siedendem THF zu $CpV(C_7H_7)$, bei tiefer Temperatur (-78°C) mit Alkalimetall wie Vanadocen (s. Kap. 1.) zu isolierbaren 1:1-Addukten.

$$CpV(C_4H_6)PMe_3 \;(9) + M_A \xrightarrow{THF} M_A\left[CpV(C_4H_6)PMe_3\right] \qquad (19)$$

12 : $M_A$ = Li

13 : $M_A$ = K

THF-Lösungen von 12 und 13 nehmen bei -10°C in Gegenwart von Alkalimetall unter Rotfärbung Ethylen auf. Dabei entsteht zweifelsfrei $M_ACp$, wie Versuche mit Kalium zeigen, die zu in THF schwerlöslichem KCp führen. Allerdings ist es mir bisher nicht gelungen, aus solchen Ansätzen auch die vanadiumorganische Komponente zu isolieren, auch dann nicht, wenn anstelle von Ethylen andere Olefine wie COD, CHT oder CDT eingesetzt wurden. Hier bedarf es noch weiterer Untersuchungen, die zeigen müssen,

inwieweit die reduktive Cp-Ablösung ausgehend von $CpV(C_4H_6)PMe_3$ (9) einen Weg zu Cp-freien Vanadiumverbindungen eröffnet.

2.4.1. Der Übergang eines komplexgebundenen Butadien- und Ethylenmoleküls in einen Vanadium-$C_6H_{10}$-Metallacyclus

Läßt man auf $CpV(C_4H_6)PMe_3$ (9) im Autoklaven bei 60°C Ethylen (25 bar) einwirken, so wird 9 in eine Verbindung der Zusammensetzung 14 überführt (ca. 65 % Ausbeute).

$$\underset{9}{CpV(C_4H_6)PMe_3} + C_2H_4 \xrightarrow[60^{\circ}C]{25\ bar} \underset{14}{CpV(C_6H_{10})PMe_3} \qquad (20)$$

Abb. 7 zeigt die röntgenographisch ermittelte Kristallstruktur von 14.

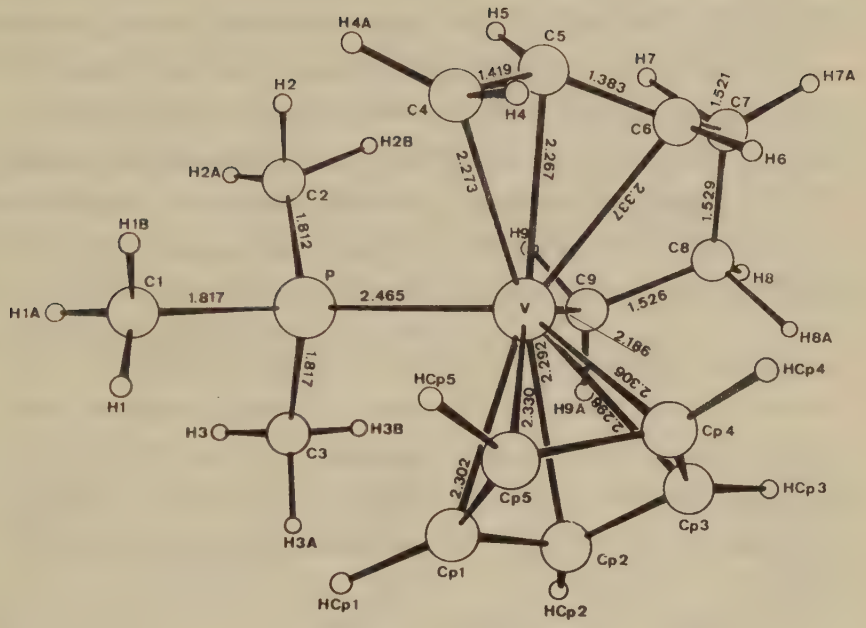



Abb. 7: Kristallstruktur von $CpV(C_6H_{10})PMe_3$ (14)

Von besonderem Interesse ist, daß in 14 ein Butadien- sowie ein Ethylenmolekül zu einer $C_6H_{10}$-Kette verknüpft sind, die über eine $\pi$-Allylgruppe und eine V-$CH_2$-$\sigma$-Bindung am Vanadiumatom gebunden ist. Dabei liegt die $\pi$-Allylgruppe, für die im IR-Spektrum eine Bande bei 1525 $cm^{-1}$ erscheint, syn-substituiert vor, und die Öffnung des von den drei Kohlenstoffatomen der Allylgruppe gebildeten Winkels weist zum Cp-Ring hin. Außerdem ist hervorzuheben, daß das H-Atom an $C_6$ ($H_6$) stärker zum Vanadiumatom hin ausgerichtet

ist als das anti-H-Atom an $C_4$ ($H_4$) ($V-H_4$ = 2.7 Å; $V-H_6$ = 2.6 Å). Eine Deutung hierfür ergibt sich möglicherweise aus der Stellung des P-Atoms des Trimethylphosphan-Liganden, das sich genau trans zu $H_6$ befindet. Dies könnte eine erhöhte Elektronendichte in Richtung Phosphor-Vanadium zur Folge haben, woraus eine gewisse Wechselwirkung zwischen Vanadium und dem "aciden" $H_6$-Atom resultieren würde. Als Folge davon verbliebe dem Kohlenstoff $C_6$ im Vergleich zu $C_4$ erhöhter Carbanionencharakter.

Unterstützt wird diese Vorstellung durch das Ergebnis der Protolyse von 14. Mit Phenol als H-acider Verbindung erhält man von den möglichen isomeren Hexenen ausschließlich das thermodynamisch am wenigsten stabile, nämlich Hexen-(1), was auf eine erhöhte Elektronendichte an $C_6$ für das angreifende Proton schließen läßt.

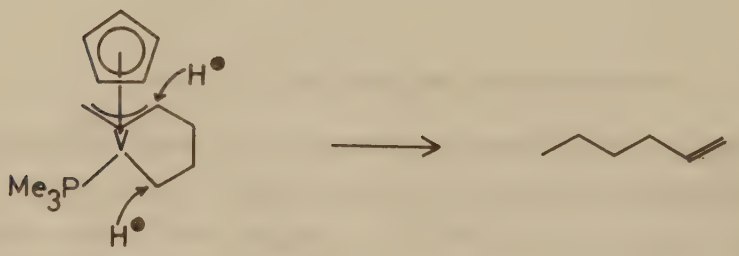
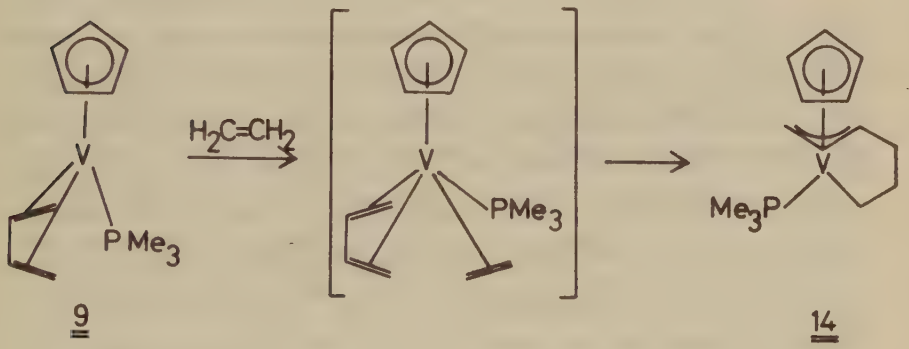



Abb. 8: Zur Protolyse von $CpV(C_6H_{10})PMe_3$ (14)

Die Bildung von $CpV(C_6H_{10})PMe_3$ (14) aus $CpV(C_4H_6)PMe_3$ (9) und Ethylen wird wahrscheinlich eingeleitet durch Anbindung des Ethylens an das Vanadiumatom, woraus ein 18e-Komplex $CpVPMe_3(C_4H_6)(C_2H_4)$ resultiert. Aus dieser Stufe heraus kann es dann zur Verknüpfung der Enden des komplexgebundenen Butadien- und Ethylen-Moleküls kommen, mit der die Ausbildung einer V-$CH_2$-$\sigma$-Bindung und einer am Vanadium gebundenen $\pi$-Allylgruppe einhergeht. Der Trimethylphosphan-Ligand bleibt am Zentralatom gebunden (vgl. dazu auch den Übergang von $COTHf(C_4H_6)$ mit Ethylen in $COTHf(C_6H_{10})$ [51]).




9 14

Abb. 9: Zur Bildung von $CpV(C_6H_{10})PMe_3$ (14)

## 2.4.2. Der Übergang zweier komplexgebundener Butadienmoleküle in einen Vanadium-$C_8H_{12}$-Metallacyclus

Die im vorangegangenen Kapitel 2.4.1. beschriebene Synthese von $CpV(C_6H_{10})PMe_3$ (14) aus $CpV(C_4H_6)PMe_3$ (9) und Ethylen basiert u.a.

auf der Verknüpfung eines komplexgebundenen, konjugierten Olefins (Butadien) mit einem Monoolefin (Ethylen) zu einer am Vanadium gebundenen $C_6$-Kette. Es stellte sich nunmehr die Frage, ob sich auch zwei konjugierte Olefine (Butadien) am Vanadium zu einer $C_8$-Kette verknüpfen lassen. Ich setzte daher $\underline{\underline{9}}$ im Autoklaven mit Butadien bei 60°C um, wobei eine violette Reaktionslösung resultierte, aus der sich ein kristallines, im HV sublimierbares Produkt der Zusammensetzung $\underline{\underline{15}}$ gewinnen ließ (55 % Ausbeute).

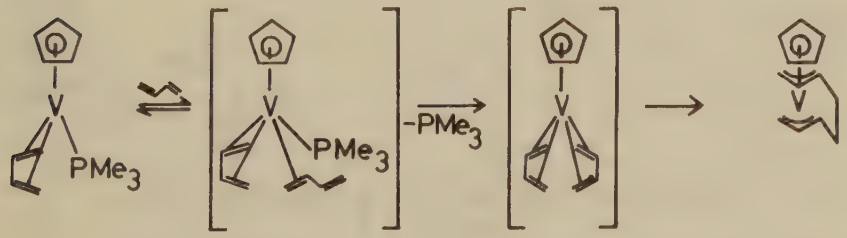
$$\underset{\underline{\underline{9}}}{CpV(C_4H_6)PMe_3} + C_4H_6 \longrightarrow \underset{\underline{\underline{15}}}{CpV(C_8H_{12})} + PMe_3 \qquad (21)$$

Daß in $\underline{\underline{15}}$ zwei Butadien-Moleküle tatsächlich zu einer $C_8H_{12}$-Kette verknüpft sind, ergibt sich aus dem IR-Spektrum von $\underline{\underline{15}}$ einerseits sowie aus der Protolyse von $\underline{\underline{15}}$ andererseits. Die neue Verbindung $\underline{\underline{15}}$, die im IR-Spektrum zwei für π-Allylgruppen charakteristische Banden bei 1513 und 1500 $cm^{-1}$ zeigt, liefert nämlich mit Phenol (tt)-Octadien(2,6) als Hauptprodukt. Nimmt man an, daß die Protolyse ohne syn-anti-Isomerisierung verläuft, so folgt außerdem aus der Bildung von (tt)-Octadien(2,6), daß die Allylgruppen in $\underline{\underline{15}}$ syn-substituiert vorliegen. Ob dabei die Spitzen der Allylgruppen zum Cp-Ring hinweisen oder umgekehrte Gegebenheiten vorliegen, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse der isoelektronischen Verbindung $\underline{\underline{14}}$ mit einer $C_6H_{10}$-Kette spricht jedenfalls dafür, daß auch in $\underline{\underline{15}}$ beide Spitzen der Allylgruppen vom Cp-Ring wegweisen.

Abb. 10: Strukturvorschlag für $CpV(C_8H_{12})$ (15)

Beide Komplexe 14 und 15 stellen 16e-Komplexe dar. Für 14 ergibt sich dies aus dem $PMe_3$-Liganden (2e), einer $\pi$-Allylgruppe (3e) und einer Alkylgruppe (1e) zusammen mit den Elektronen des Cp-Ringes (5e) und denen des Vanadiums (5e). Entsprechendes gilt für den Komplex $CpV(C_8H_{12})$ (15), der anstelle des $PMe_3$-Liganden (2e) und der Alkylgruppe (1e) eine zweite $\pi$-Allylgruppe (3e) enthält.

Abb. 11 gibt wesentliche Vorstellungen zur Bildung von 15 wieder:




9 15

Abb. 11: Zur Bildung von $CpV(C_8H_{12})$ (15)

Wahrscheinlich reagiert $\underline{9}$ unter Anlagerung von Butadien zunächst zu einer Spezies, in der von den beiden komplexgebundenen Butadien-Molekülen eines lediglich über eine Doppelbindung am Vanadium gebunden ist. Dieses $C_4H_6$-Molekül vermag erst dann über alle seine vier C-Atome mit dem Vanadium in Wechselwirkung zu treten, wenn Trimethylphosphan freigesetzt wird. Es resultiert der Olefin-Komplex $CpV(C_4H_6)_2$, der als solcher nicht faßbar ist, sondern sofort zur Allyl-Verbindung $\underline{\underline{15}}$ weiterreagiert.

Der in definierten Übergangsmetallkomplexen zu $C_8H_{12}$-Ketten führende Zusammenschluß von Butadien-Molekülen ist erstmals von G. Wilke und Mitarbeitern beim Nickel [20], etwas später dann auch bei Komplexen des Zirkons [21] und Hafniums [22] beobachtet und eingehend studiert worden.

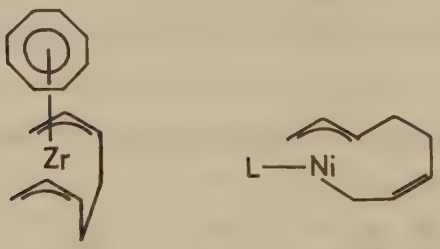



Abb. 12: Octadien-diyl-Komplexe des Zirkons und Nickels

Während in der Zirkonverbindung die $C_8H_{12}$-Kette über zwei $\pi$-Allylgruppen (anti-substituiert) am Zirkon gebunden ist und diese offenbar mit ihren Spitzen zum COT-Ring hinweisen, enthält der Phosphan-Nickel-Komplex sowohl eine $\pi$-Allylgruppe als auch eine $\sigma$-Allylgruppe. Beide Verbindungen haben als Zwischenstufen der metallkatalysierten Butadienoligomerisation zu gelten. Im Falle des Nickels führt diese zu cyclischen Oligomeren [20], mit $COTZr(C_3H_5)_2$ als Katalysator erhält man bei 65°C unter Druck (1,3-trans,6-cis)-Octatrien. Selbst unter diesen Bedingungen ist der Vanadium-Komplex $CpV(C_8H_{12})$ (15) praktisch inaktiv. Ich erhielt lediglich geringere Mengen Polybutadien (überwiegend 1,2-verknüpft).

Die Ablösung der in 15 gebundenen $C_8H_{12}$-Kette vom Vanadium wird erst dann beobachtet, wenn man auf 15 Kohlenmonoxid einwirken läßt. Aus der $C_8H_{12}$-Kette wird Vinylcyclohexen, aus der verbleibenden CpV-Einheit $CpV(CO)_4$ (2).

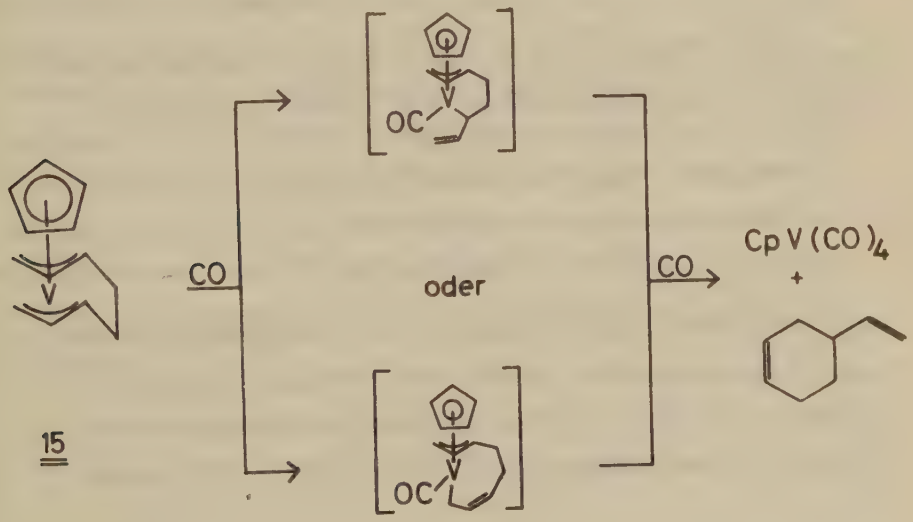
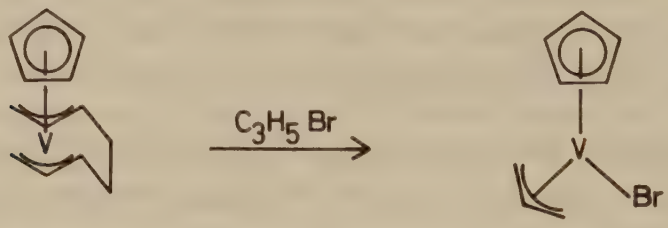



Abb. 13: Zur Reaktion von $CpV(C_8H_{12})$ (15) mit CO

15 ist ein geeigneter Ausgangsstoff für die Synthese bereits bekannter, aber auch neuer Organovanadiumverbindungen. In diesem Sinne entsteht aus 15 und Cycloheptatrien $CpV(C_7H_7)$, aus 15 und Jod das in den folgenden Kapiteln 2.6.3. und 2.6.4. ausführlich beschriebene $(CpVITHF)_2$ (16). Ebenfalls zur Abspaltung der $C_8H_{12}$-Kette kommt es, wenn man 15 mit Allylbromid zur Reaktion bringt. Es entsteht die neue π-Allylverbindung 17 (IR-Spektrum: 1509 $cm^{-1}$ für eine π-Allyl-Gruppe).




15 17 (22)

Demgegenüber bleibt die $C_8H_{12}$-Kette in 15 am Vanadium gebunden, wenn man 15 mit Alkalimetallen, z.B. Li oder K, reduziert.

$$\underset{15}{CpV(C_8H_{12})} + M_A \longrightarrow \underset{\substack{18:\ M_A = Li \\ 19:\ M_A = K}}{M_A\left[CpV(C_8H_{12})\right]} \qquad (23)$$

Derartige Reduktionen, die auch mit Lithiumorganylen LiR gelingen (Bildung von R-R!), führen zu $Li\left[CpV(C_8H_{12})\right]$ (18) bzw. zu $K\left[CpV(C_8H_{12})\right]$ (19), von denen letztere Verbindung auch aus $K\left[Cp_2V\right]$ (1) und Butadien erhältlich ist (siehe nachfolgendes Kapitel 2.5.).

## 2.5. $K\left[CpV(C_8H_{12})\right]$ (19) aus $K\left[Cp_2V\right]$ (1) und Butadien

Übergangsmetall-Olefin-Komplexe und insbesondere solche, die neben Olefinen keine weiteren Liganden mehr enthalten, nehmen aufgrund der leichten Verdrängbarkeit dieser olefinischen Liganden eine Schlüsselstellung in der Organoübergangsmetallchemie ein. Beispiele dafür sind die von G. Wilke und Mitarbeitern [23] beschriebenen Verbindungen Cyclododecatriennickel(0) und Bis(cycloctadien)nickel(0) sowie die von K. Jonas und Mitarbeitern [2] aus Cobaltocen hergestellten Cobalt(olefin)komplexe $CpCo(C_2H_4)_2$ sowie $M_A\left[Co(COD)_2\right]$ und $M_A\left[Co(C_2H_4)_4\right]$.

Ich habe daher überprüft, ob in Gegenwart von Olefinen die reduktive Cp-Ablösung auch beim Vanadocen zu auf anderen Wegen nicht zugänglichen Olefin-Vanadium-Komplexen führt.

Wie sich herausstellte, reagiert zwar im Unterschied zu COD oder Norbornadien das Ethylen als einfachstes Olefin mit $K\left[Cp_2V\right]$ (1), wobei KCp gebildet wird. Allerdings ist es mir bisher nicht gelungen, auch die vanadiumorganische Komponente in reiner Form zu isolieren. Erst mit Butadien beobachtete ich das Eintreten der Reaktion anhand einer Farbveränderung von tiefrot nach gelbrot und der Bildung von KCp. Außerdem konnte ich aus einem solchen Reaktionsansatz eine definierte Vanadiumverbindung, nämlich das bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnte $K\left[CpV(C_8H_{12})\right]$ (19) isolieren.

$$2\ K\left[Cp_2V\right] + 2\ C_4H_6 \longrightarrow K\left[CpV(C_8H_{12})\right] + Cp_2V + KCp \qquad (24)$$

1 19

Gemäß Gl. (24) entsteht dabei außerdem noch $Cp_2V$ (63 % Ausbeute), so daß man den folgenden Reaktionsablauf für die Bildung von 19 annehmen kann:

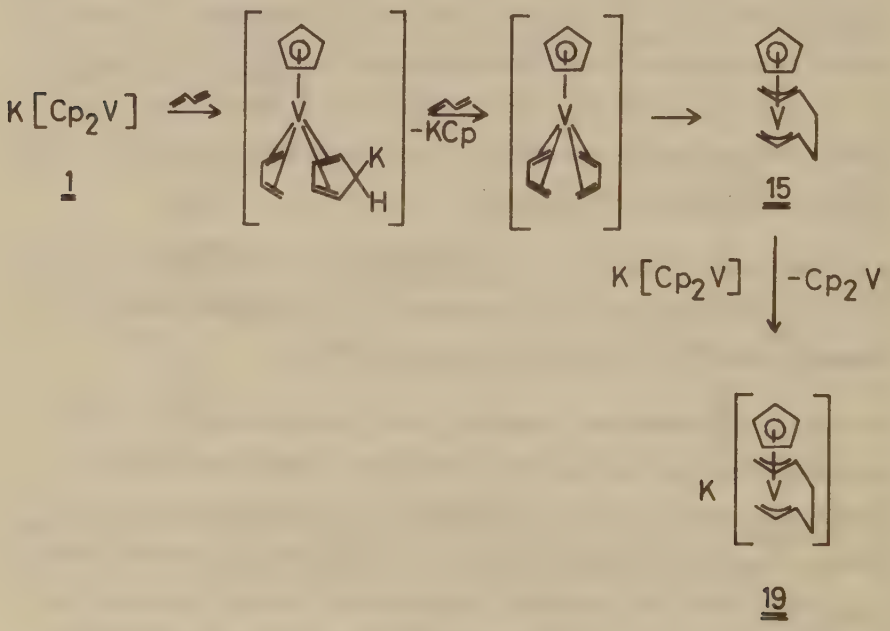
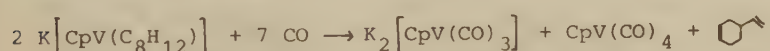



Abb. 14: Zur Bildung von $K\left[CpV(C_8H_{12})\right]$ (19) aus $K\left[Cp_2V\right]$ (1) und Butadien

Laut Metallanalysen enthält isoliertes 19, das im IR-Spektrum für die π-Allylgruppen eine Bande bei 1475 $cm^{-1}$ zeigt, 2-2.5 THF/K. Seine Äquivalentleitfähigkeit beträgt 3.0 $cm^2/mol \cdot \Omega$ , womit angezeigt wird, daß 19 in THF in frei bewegliche Ionen dissoziiert.

Die Ablösung der in 19 gebundenen $C_8H_{12}$-Kette gelingt sowohl protolytisch als auch durch Umsetzung von 19 mit Kohlenmonoxid. Im ersten Fall wird die $C_8H_{12}$-Kette ausschließlich in (t,t)-Octadien-(2,6) überführt, während bei Einwirkung von CO die $C_8H_{12}$-Kette in freies Vinylcyclohexen übergeht. Die Umsetzung mit CO führt außerdem zu zwei Carbonyl-Vanadium-Verbindungen, nämlich zur Vanadium-(-1)-Verbindung $K_2[CpV(CO)_3]$ sowie zu $CpV(CO)_4$ (2).



$$2\ K[CpV(C_8H_{12})] + 7\ CO \longrightarrow K_2[CpV(CO)_3] + CpV(CO)_4 + \bigcirc\!\!\!\!\diagup \qquad (25)$$

19 2

## 2.6. Eine neuartige, zweikernige Hydridovanadiumverbindung mit Benzol als Brückenligand

### 2.6.1. Synthese, Kristallstruktur und Bindungsverhältnisse von $(CpVH)_2(C_6H_6)$ (20)

Die Synthesen von $CpV(C_4H_6)PMe_3$ (9) und $K[CpV(C_8H_{12})]$ (19) zeigen, daß Butadien als einfachstes konjugiertes Diolefin in der Lage ist, mit $K[Cp_2V]$ (1) zu definierten Organovanadiumkomplexen zu reagieren. Es war daher schon aus Gründen der Systematik angebracht, der Frage nachzugehen, wie sich wohl andere konjugierte Olefine, z.B. Cyclohexadien, gegenüber $K[Cp_2V]$ (1) verhalten.

Setzt man einer tiefroten THF-Lösung von $K[Cp_2V]$ (1) bei $-78^{\circ}C$ Cyclohexadien(1,3) zu, so beobachtet man eine Gelbbraunfärbung der Reaktionslösung sowie Abscheidung von farblosem KCp. Nach Abfiltrieren des KCp, Einengen des Filtrats und Zugabe von Ether läßt sich die neue Vanadiumverbindung 20, die im IR-Spektrum für

die V-H-V-Brücken Banden bei 1795, 1701 und 1611 $cm^{-1}$ zeigt, in Form dunkelbrauner Nadeln isolieren (Ausbeute 30 - 40 %).

$$2\ K[Cp_2V] + C_6H_8 \longrightarrow (CpVH)_2(C_6H_6) + 2\ KCp \qquad (26)$$

1 20

Abb. 15 zeigt die röntgenographisch ermittelte Kristallstruktur von 20.

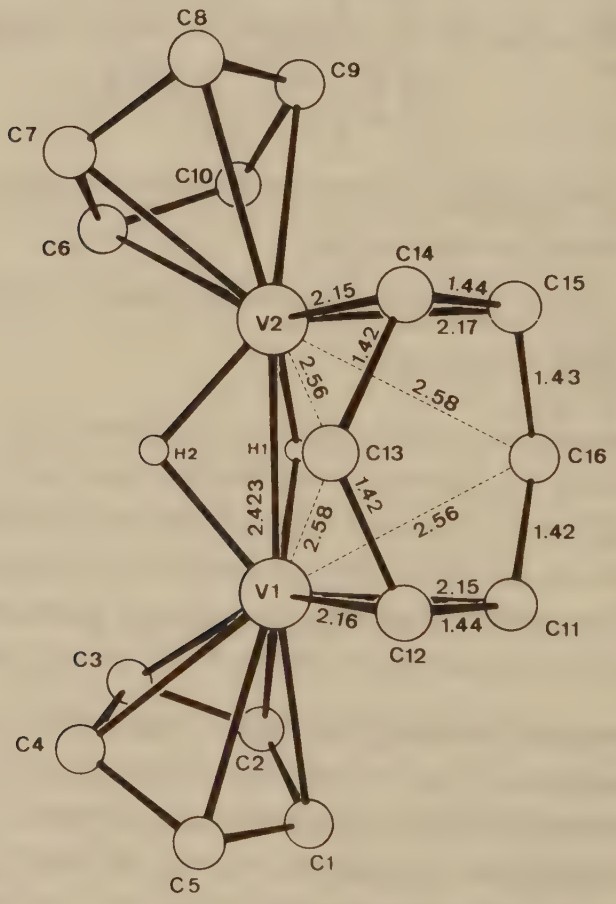



Abb. 15: Kristallstruktur von $(CpVH)_2(C_6H_6)$ (20)

Danach sind die C-C-Abstände des $C_6H_6$-Ringes annähernd gleich lang (Mittelwert ≈ 1.43 Å), entsprechen denen im einkernigen $(C_6H_6)_2Cr$ (1.42 Å) [24] und sind damit im Vergleich zu denen im freien Benzol (1.39 Å) [25] um nur 0.04 Å aufgeweitet. Wie weiterhin aus den Abständen der C-Atome des $C_6H_6$-Ringes zu den Vanadiumatomen zu entnehmen ist, sind diese an die vier äußeren C-Atome deutlich stärker als an die beiden innenständigen C-Atome gebunden (z.B. $d_{V_1-C_{12}}$ = 2.16 Å und $d_{V_1-C_{13}}$ = 2.58 Å), so daß es nicht unvernünftig erscheint, die Bindungsverhältnisse in der $C_6H_6V_2$-Einheit durch die beiden folgenden Resonanzstrukturen zu beschreiben.

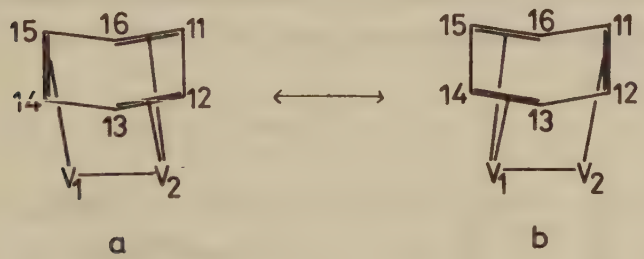



Abb. 16: Resonanzstrukturen für die $C_6H_6V_2$-Einheit in $(CpVH)_2(C_6H_6)$ (20)

In der Resonanzstruktur a ist das Vanadiumatom $V_1$ an eine isolierte Doppelbindung $C_{14}$-$C_{15}$ gebunden, während das zweite Vanadiumatom $V_2$ mit dem Diensystem $C_{13}$-$C_{12}$-$C_{11}$-$C_{16}$ in Wechselwirkung tritt. In der Resonanzstruktur b kehren sich die Verhältnisse genau um, so daß die Kohlenstoffatome $C_{14}$ und $C_{15}$ bzw. $C_{11}$ und $C_{12}$ immer jeweils an ein Vanadiumatom $V_1$ bzw. $V_2$ gebunden sind, während $C_{13}$

und $C_{16}$ in der Resonanzstruktur a nur mit $V_2$, in b lediglich mit $V_1$ in Wechselwirkung treten. Daraus resultiert zwangsläufig, daß die Bindungsabstände $d_{V_1-C_{14}}$, $d_{V_1-C_{15}}$ und $d_{V_2-C_{12}}$, $d_{V_2-C_{11}}$ kürzer sind als die Abstände der Vanadiumatome zu $C_{13}$ und $C_{16}$. Der in Abb. 15 gezeigten Kristallstruktur von 20 ist außerdem zu entnehmen, daß die durch zwei Wasserstoffatome verbrückten Vanadiumatome auf Bindungsabstand ($d_{V_1-V_2}$ = 2.42 Å) kommen und die Ebenen $C_{13}$ $C_{14}$ $C_{15}$ $C_{16}$ und $C_{13}C_{12}C_{11}C_{16}$ einen Winkel von 160° bilden.

Für zweikernige Organoübergangsmetallverbindungen, bei denen die beiden Metallatome über einen $C_6$-Ringliganden, z.B. Benzol, verknüpft werden, gibt es bisher nur noch zwei weitere Beispiele. Diese sind in Abb. 17 wiedergegeben.

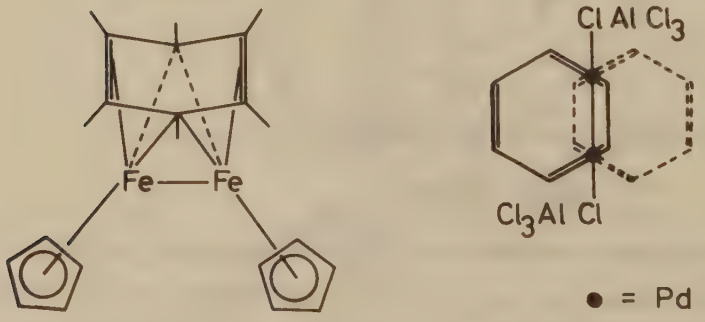



Abb. 17: Weitere Beispiele für zweikernige Metallkomplexe mit sechsgliedrigen Brückenliganden

Den von K. Jonas und L. Schieferstein [26a] aus CpFeCOD und Butin dargestellten Eisenkomplex kann man sich aufgebaut denken aus zwei CpFe-Einheiten und einem "Hexamethyl-Dewar-Benzol"-Molekül, bei dem die para-Bindung über zwei C-Atome noch nicht geschlossen ist, sondern bei dem diese beiden Kohlenstoffatome als Brückenatome die beiden Eisenatome im Sinne von Mehrzentrenbindungen verknüpfen. Hinzu kommt die Wechselwirkung der Eisenatome mit je einer isolierten Doppelbindung im Sinne von Olefin-Metall-Bindungen [26b].

Demgegenüber treten in dem von G. Allegra et al. [27] hergestellten und röntgenographisch aufgeklärten Palladium-Komplex nur vier C-Atome eines jeden $C_6H_6$-Liganden im Sinne einer Metall-Dien-Bindung in Wechselwirkung, so daß die beiden $C_6H_6$-Brückenliganden noch jeweils eine freie Doppelbindung aufweisen.

## 2.6.2. Zur Bildung von $(CpVH)_2(C_6H_6)$ (20)

Für die Bildung des zweikernigen Vanadiumkomplexes 20 aus $K\left[Cp_2V\right]$ (1) und Cyclohexadien(1,3) sind grundsätzlich zwei Mechanismen (a) und (b) zu diskutieren:

Ein Reaktionsablauf (a), der unter anderem dadurch charakterisiert ist, daß ein Cyclohexadien(1,3)-Molekül nacheinander mit zwei Molekülen $K\left[Cp_2V\right]$ (1) reagiert, oder ein Reaktionsablauf (b), bei dem Cyclohexadien(1,3) zunächst von einem Molekül $K\left[Cp_2V\right]$ (1) angegriffen wird, woraus unter H-Wanderung $(CpVH)(C_6H_7)$ resultiert. Diese Hydrido-Vanadium-Spezies setzt sich dann mit $K\left[Cp_2V\right]$ (1) zum zweikernigen Endprodukt 20 um.

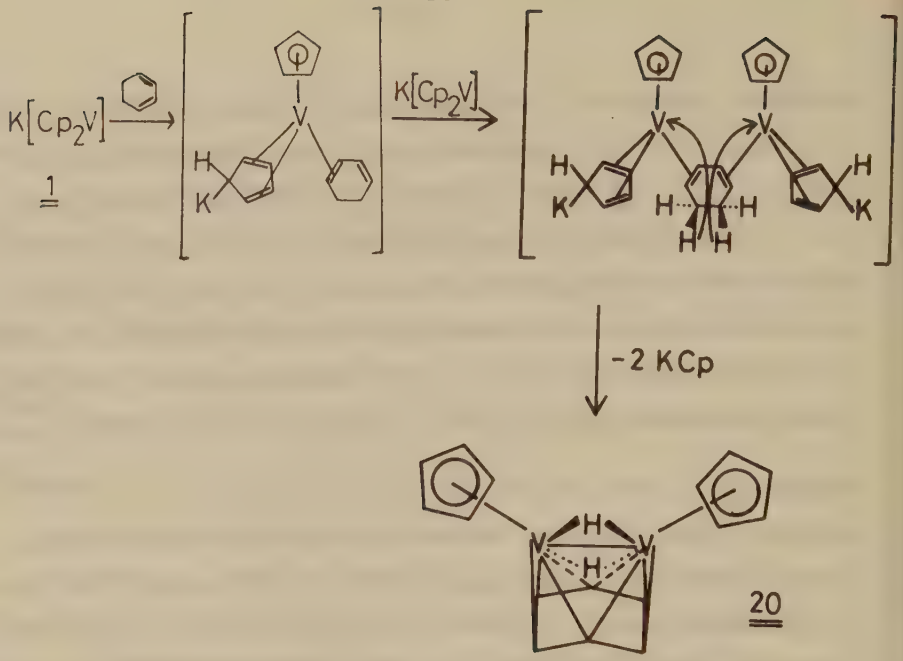



Abb. 18: Zur Bildung von $(CpVH)_2(C_6H_6)$ (20) nach (a)

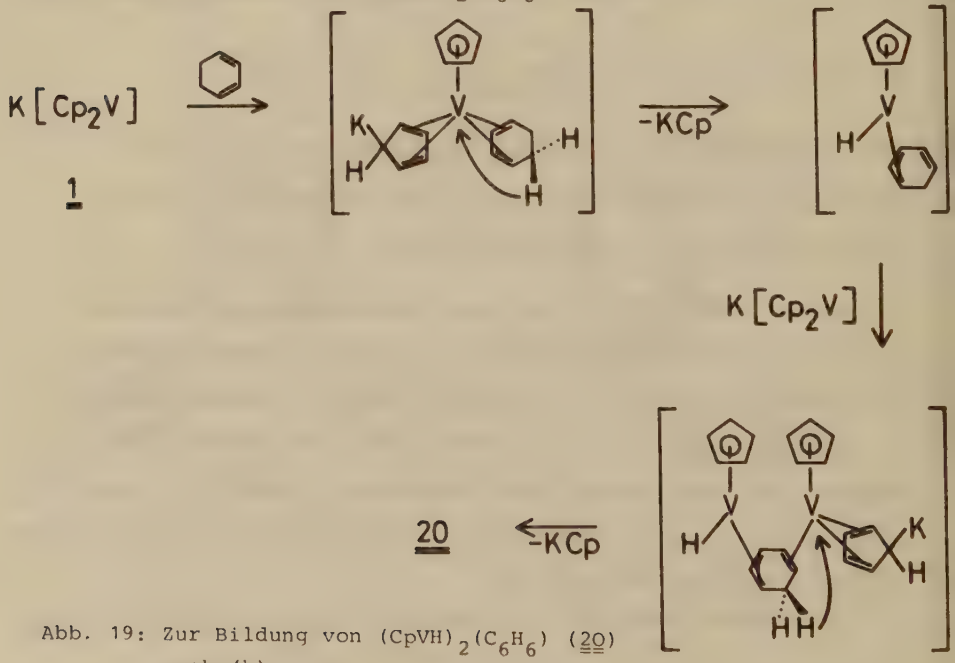



Abb. 19: Zur Bildung von $(CpVH)_2(C_6H_6)$ (20) nach (b)

Gemeinsam ist beiden Reaktionsabläufen (a) und (b), daß letzten Endes beide allylischen Wasserstoffatome des Cyclohexadiens auf zwei Vanadiumatome übertragen werden.

### 2.6.2. Reaktionen von $(CpVH)_2(C_6H_6)$ ($\underline{\underline{20}}$) mit Kohlenmonoxid bzw. Organolithiumverbindungen

Den chemischen Nachweis für die in $(CpVH)_2(C_6H_6)$ ($\underline{\underline{20}}$) gebundenen CpV-Einheiten und die Brückenliganden $C_6H_6$ und H lieferten Umsetzungen von $\underline{\underline{20}}$ mit Kohlenmonoxid bzw. Organolithiumverbindungen. Danach färbt sich eine gelbbraune THF-Lösung von $\underline{\underline{20}}$ bei Zusatz von Phenyllithium oder Ethyllithium tiefrot. Möglicherweise entsteht gemäß Gl. (27) $(CpVLi)_2(C_6H_6)$, dessen Isolierung allerdings bisher nicht gelungen ist. Die Bildung von R-H ist dagegen gesichert.

$$\underset{\underline{\underline{20}}}{(CpVH)_2(C_6H_6)} + 2\ LiR \longrightarrow (CpVLi)_2(C_6H_6) + R\text{-}H \qquad (27)$$

$R = Ph;\ Et$

Mit Kohlenmonoxid reagiert $\underline{\underline{20}}$ bei Raumtemperatur unter Aufnahme von exakt 4 CO/V, wobei als metallorganisches Produkt $CpV(CO)_4$ ($\underline{\underline{2}}$) in 78 %-iger Ausbeute isoliert werden konnte. Im Kondensat der Reaktionslösung befand sich neben Benzol auch Cyclohexadien, so daß dementsprechend auch weniger Wasserstoff als 1 $H_2$/2 V freigesetzt wurde.

$$\underset{\underline{\underline{20}}}{(CpVH)_2(C_6H_6)} + 8\ CO \longrightarrow 2\ \underset{\underline{\underline{2}}}{CpV(CO)_4} + \tfrac{3}{4}\ C_6H_8 + \tfrac{1}{4}\ C_6H_6 + \tfrac{1}{4}\ H_2 \qquad (28)$$

### 2.6.3. $(CpVITHF)_2$ (16) aus $(CpVH)_2(C_6H_6)$ (20) und Jod

Eine besondere Beachtung verdient die Reaktion von $(CpVH)_2(C_6H_6)$ (20) mit Jod, da diese Umsetzung nicht nur zur weiteren chemischen Charakterisierung von 20 herangezogen werden kann, sondern darüber hinaus auch zu einer neuen Organovanadiumhalogenverbindung 16 führt, die sich ihrerseits als Ausgangsstoff für die Synthese neuer Organovanadiumverbindungen eignet (siehe Kapitel 2.6.4. und 2.6.5.).

$$\underset{20}{(CpVH)_2(C_6H_6)} + I_2 \longrightarrow \underset{16}{(CpVI)_2} + C_6H_6 + H_2 \qquad (29)$$

Gemäß Gl. (29) wird bei Einwirkung von Jod auf 20 der $C_6H_6$-Ring als Benzol abgespalten, das gaschromatographisch als solches identifiziert wurde (97 % Ausbeute). Außerdem entstehen 1 $H_2$/2 V sowie ($\eta$-Cyclopentadienyl)iodovanadium(II) (16), das aus einer THF/Ether-Mischung mit 1 THF/V auskristallisiert.

Vermutlich liegt 16 dimer vor, wobei die beiden Vanadiumatome über zwei Jodbrücken miteinander verknüpft sind.

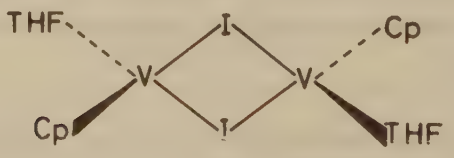



Abb. 20: Strukturvorschlag für $(CpVITHF)_2$

Gemäß Abb. 20 ergibt sich daraus für die Vanadiumatome eine tetraedrische Anordnung der Liganden Jod, Cp und THF. Letzteres läßt sich gegen Acetonitril austauschen.

$$\underset{\underline{\underline{16}}}{(CpVITHF)_2} + 2\ CH_3CN \longrightarrow \underset{\underline{\underline{21}}}{(CpVICH_3CN)_2} + 2\ THF \qquad (30)$$

Es muß besonders darauf hingewiesen werden, daß der neue Cyclopentadienyl-Vanadium-Komplex $\underline{\underline{16}}$ auf direktem Wege, d.h. durch Umsetzung von Vanadocen mit R-X-Verbindungen, Halogen oder Thionylhalogeniden, nicht zugänglich ist. Vielmehr führen diese Umsetzungen zu Vanadium-Halogen-Verbindungen, die entweder noch beide Cyclopentadienylringe enthalten, z.B. zu $Cp_2VX$ [28] bzw. zu $Cp_2VX_2$ [29], oder man erhält $CpVX_3$-Verbindungen [30], in denen das Zentralatom in der Oxidationsstufe (IV) vorliegt. Deren Reduktion mit Zink führt nach Thiele und Oswald [31] keineswegs zu CpVX, sondern z.B. bei Einsatz von $CpVBr_3$ zu einer Verbindung der Zusammensetzung $CpVBr_2 \cdot ZnBr_2 \cdot 3\ THF$.

### 2.6.4. Reaktionen von $(CpVITHF)_2$ ($\underline{\underline{16}}$) mit Organolithiumverbindungen bzw. $LiP(Cy)_2$

Wie ich anhand orientierender Vorversuche feststellen konnte, läßt sich das in $\underline{\underline{16}}$ gebundene Jod durch einen Alkyl- oder Phenylrest austauschen. So färben sich THF-Lösungen von $\underline{\underline{16}}$ bei Zusatz von Lithiumorganylen unter Abscheidung von LiI intensiv rot. Bisher ist es mir jedoch nur im Falle der Reaktion von $\underline{\underline{16}}$ mit Lithiumallyl gelungen, einen definierten Vanadiumkomplex der Zusammensetzung $\underline{\underline{22}}$ zu isolieren.

$$\underset{\underline{16}}{(CpVI)_2} + 4\ LiC_3H_5 \longrightarrow 2\ Li\underset{\underline{22}}{\left[CpV(C_3H_5)_2\right]} + 2\ LiI \qquad (31)$$

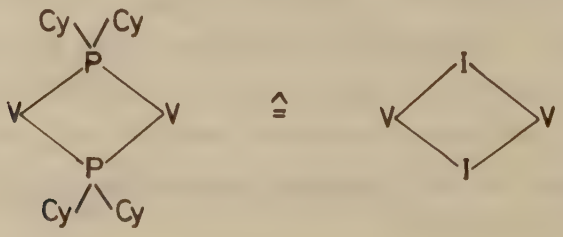
Auf die Eigenschaften von $\underline{22}$, das auch direkt aus Vanadocen und Lithiumallyl zugänglich ist, werde ich in Kapitel 3.2.1. ausführlich eingehen.

Die in Abb. 20 vorgeschlagene Dimerstruktur für $(CpVITHF)_2$ ($\underline{16}$) wird gestützt durch die Zusammensetzung einer Verbindung $\underline{23}$, deren Synthese mir durch Umsetzung von Lithiumdicyclohexylphosphid mit $\underline{16}$ oder auch mit Vanadocen gelungen ist.

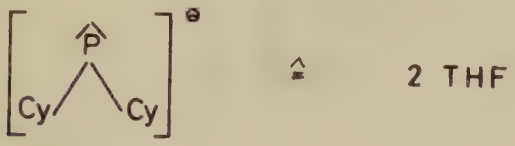
$$\underset{\underline{16}}{(CpVITHF)_2} + 3\ LiP(Cy)_2 \xrightarrow[-2\ THF]{} Li\underset{\underline{23}}{\left[(CpV)_2(PCy_2)_3\right]} + 2\ LiI \qquad (32)$$

$$2\ Cp_2V + 3\ LiP(Cy)_2 \longrightarrow Li\underset{\underline{23}}{\left[(CpV)_2(PCy_2)_3\right]} + 2\ LiCp \qquad (33)$$

In dem Komplexsalz $\underline{23}$, in dem zwei CpV-Einheiten über drei Phosphidobrücken zu einem Monoanion $\left[(CpV)_2(PCy_2)_3\right]^{\ominus}$ verknüpft sind, fungieren zwei Phosphidogruppen wie in den Nickelkomplexen $\left[(CpNi)_2(PPh_2)_2\right]$ [32], $\left[(C_3H_5Ni)_2(PCy_2)_2\right]$ [33] und $\left[(C_2H_4Ni)_2(PCy_2)_2\right]$ [34] als Dreielektronenliganden und übernehmen damit die Funktion der beiden in der Ausgangsverbindung $(CpVITHF)_2$ ($\underline{16}$) gebundenen Brückenjodatome:

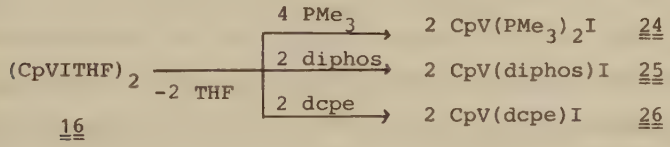


Die dritte in 23 gebundene Phosphidogruppe wird als Anion eingebracht und fungiert dementsprechend wie im $Li\left[Cy_2P\ Ni(C_2H_4)_2\right]_2$ [2] als Vierelektronenligand gegenüber zwei Metallatomen. In $(CpVITHF)_2$ (16) übernehmen dies die beiden THF-Moleküle:




## 2.6.5. Addukte aus $(CpVITHF)_2$ (16) und Phosphanen

Aus $(CpVITHF)_2$ (16) und Phosphanen wie Trimethylphosphan, diphos oder dcpe sind definierte Phosphan-iodo-vanadium-Verbindungen in hohen Ausbeuten erhältlich. Die Bildung dieser Addukte verläuft unter Aufhebung der Dimerstruktur von 16 sowie unter Abspaltung von Tetrahydrofuran, wobei die so frei werdenden Koordinationsstellen durch zwei P-Atome besetzt werden.



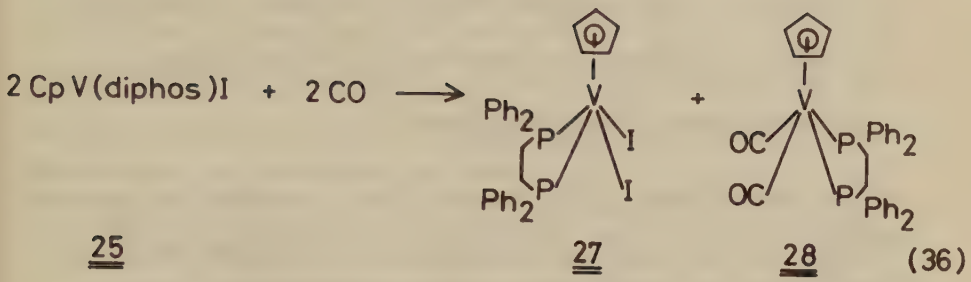

Vermutlich ist das Zentralatom in allen drei Verbindungen 24, 25 und 26 wie in der Ausgangsverbindung 16 tetraedrisch von den vier Liganden (Jod, zwei Phosphane, Cp) umgeben.

Abb. 21: Strukturvorschlag für 24, 25, 26; die außerdem noch an den P-Atomen gebundenen Organylreste sind nicht berücksichtigt.

Während 26 bei Raumtemperatur gegenüber Kohlenmonoxid inert ist, sind Reaktionen von 24 und 25 mit CO dadurch gekennzeichnet, daß es zur Disproportionierung kommt gemäß Gl. (35):

$$2\ V(II) \longrightarrow 1\ V(I) + 1\ V(III) \qquad (35)$$

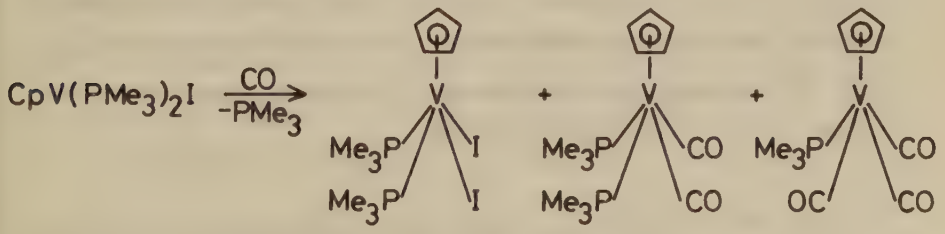
So geht die Chelatphosphanverbindung 25 in THF bei Raumtemperatur unter Aufnahme von 1 CO/V in die neue Dijodoverbindung 27 und die bereits in der Literatur [35] beschriebene Dicarbonylverbindung 28 über.




25 27 28 (36)

Deren Trennung voneinander bereitete keine Schwierigkeiten, da 27 im Unterschied zu 28 in THF weitgehend unlöslich ist. Dementsprechend wurde nach Abfiltrieren von festem 27 das Filtrat von 27 bis zur Trockne eingeengt. Dabei fiel 28 in fester Form an und wurde aus Ether umkristallisiert (Ausbeute an 24 74 %, an 28 91 %).

Etwas anders verhält sich der Komplex 24 gegenüber Kohlenmonoxid, in dem zwei einzelne $PMe_3$-Moleküle gebunden sind. Neben 11 und 29 werden nun auch kleinere Mengen 30 sowie freies Trimethylphosphan gebildet, so daß mehr als 1 CO/V verbraucht wird.




24 29 11 30 (37)

## 3. Doppelte Umsetzungen von Vanadocen mit Lithiumorganylen

### 3.1. Erläuterung des Begriffes "Doppelte Umsetzung" und dessen Abgrenzung gegen den Begriff "Reduktive Cyclopentadienylablösung mittels Alkalimetallen"

Die im gesamten Kapitel 2 am Beispiel des Vanadocens beschriebene Synthesemethode der reduktiven Ablösung der Fünfringliganden von Metallocenen ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß
(a) als übergangsmetallhaltige Ausgangsstoffe keine typisch salzartigen Verbindungen wie z.B. Übergangsmetallhalogenide eingesetzt werden, sondern von Metallverbindungen ausgegangen wird, die selbst bereits metallorganische Verbindungen darstellen,
(b) mit Ablösung eines jeden Cp-Ringes die Oxidationsstufe des Übergangsmetallatoms jeweils um eine Einheit erniedrigt wird, formal gemäß:

$$Cp_2M_T(II) \longrightarrow CpM_T(I) \longrightarrow M_T(O)$$

(c) an die Stelle der abgelösten Cp-Ringe Neutralmoleküle wie z.B. Olefine, Phosphane oder Kohlenmonoxid treten.

Demgegenüber sind sogenannte doppelte Umsetzungen dadurch gekennzeichnet, daß an kationische Gruppen bzw. an kationische Metallatome gebundene anionische Gruppen X (R) gegen andere anionische Gruppen X' (R') ausgetauscht werden:

$$MX(R) + M'X'(R') \longrightarrow MX'(R') + M'X(R) \qquad (38)$$

Das klassische Beispiel dafür ist die Überführung von $BaCl_2$ mit $Na_2SO_4$ in NaCl und schwerlösliches $BaSO_4$ [36].

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + 2\ NaCl \qquad (39)$$

Für die Organometallchemie sind insbesondere solche doppelten Umsetzungen von Interesse, bei denen
(a) anorganische Reste X gegen organische Reste R oder aber auch
(b) organische Reste R gegen andere organische Reste R' ausgetauscht werden. Unter der Voraussetzung, daß keine Folgereaktionen ins Spiel kommen, verlaufen in beiden Fällen derartige doppelte Umsetzungen unter Erhalt der Oxidationsstufen der Metallatome.

Beispiele für (a) mit Vanadium als Metall sind die Synthesen des in der Einleitung erwähnten Trisallylvanadiums aus $VCl_3$ und $C_3H_5MgBr$ [6], des $Cp_2VCl_2$ aus $VCl_4$ und NaCp [29] sowie des Vanadocens aus $VCl_3$ und NaCp [3]. Dabei ist die zu $Cp_2V$ führende Umsetzung noch dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu einer Reduktion gemäß V(III) $\longrightarrow$ V(II) kommt. Auf Beispiele für doppelte Umsetzungen des Typs (b) werde ich in den nachfolgenden Kapiteln 3.2.1. und 3.3. näher eingehen.

### 3.2.1. Doppelte Umsetzungen von Vanadocen mit Lithiumallyl - Synthese, Struktur und reaktives Verhalten von $Li[CpV(C_3H_5)_2]$ (22)

Bis heute sind nur wenige Reaktionen beschrieben, bei denen die Cp-Ringe von Metallocenen im Zuge von doppelten Umsetzungen durch

andere Organylgruppen ausgetauscht werden. Immerhin ist anhand dieser wenigen Beispiele bereits klar geworden, daß sich für derartige Reaktionen zwar nicht das so stabile Ferrocen [+], sondern eher die elektronenreicheren und -ärmeren Metallocene wie Nickelocen oder Chromocen eignen, z.B. gemäß den Gleichungen (40) [38] und (41) [39].

$$Cp_2Ni + C_3H_5MgCl \longrightarrow CpNi(C_3H_5) + C_5H_5MgCl \qquad (40)$$

$$Cp_2Cr + FeCl_2 \longrightarrow CrCl_2 + Cp_2Fe \qquad (41)$$

Was das Vanadium betrifft, so waren bis zu Beginn der vorliegenden Arbeit lediglich doppelte Umsetzungen von $Cp_2V$ mit Mesityl- bzw. Phenyllithium beschrieben, die zu der Organovanadium(II)-Verbindung $LiCpV(C_9H_{12})_2(THF)_2$ [40] mit einem Cp-Ring bzw. zu den Cp-freien Organovanadium(II)-Verbindungen $V(C_6H_5)_2(LiC_6H_5)_n$ mit n = 1,2 führten [41].

In Anlehnung an diese Befunde überprüfte ich nun auch das Verhalten von Vanadocen gegenüber Allyllithium mit dem Ziel, die Stammverbindung der in den Kapiteln 2.4.2. und 2.5. beschriebenen Alkalimetall-π-Allyl-Vanadium-Verbindungen $M_A\left[CpV(C_8H_{12})\right]$ 18 und 19 darzustellen. Wie sich zeigte, ist diese gemäß Gl. (42) in der Tat in hoher Ausbeute (ca. 80 %) zugänglich.

$$Cp_2V + 2\ LiC_3H_5 \longrightarrow Li\left[CpV(C_3H_5)_2\right] + LiCp \qquad (42)$$

22

---

[+] Ferrocen reagiert mit Lithiumorganylen unter Erhalt des Sandwich-Gerüstes zu $CpFe(C_5H_4Li)$ bzw. $(C_5H_4Li)_2Fe$ [37].

Laut Elementaranalyse enthält die aus einer THF/TMED-Mischung kristallisierende Verbindung 22 1 TMED/Li und zeigt im IR-Spektrum für die $\pi$-Allylgruppen eine Bande bei 1507 $cm^{-1}$. Der chemische Nachweis dieser Allylgruppen gelang auf drei Wegen. Aus 22 und Kohlenmonoxid entstanden gemäß Gl. (43) $CpV(CO)_4$ (2), das Komplexsalz $Li_2[CpV(CO)_3]$ sowie Hexadien(1,5).

$$2\ Li[CpV(C_3H_5)_2] + 7\ CO \longrightarrow CpV(CO)_4 + Li_2[CpV(CO)_3] + C_6H_{10} \quad (43)$$

22 2

Mit verdünnter Schwefelsäure ergab 22 Wasserstoff (75 %) sowie annähernd die berechnete Menge Propen (82 %).

$$22 \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3CH{=}CH_2 + \frac{1}{2}\ H_2 \quad (44)$$

Wiederum unter C-C-Verknüpfung der Allylgruppen und Hydrierung des so resultierenden Diallyls verläuft die Reaktion von 22 mit molekularem Wasserstoff. Nunmehr erhält man n-Hexan (52 %) sowie nicht näher untersuchte Zersetzungsprodukte des CpVLi-Fragments. Dieses läßt sich aber abfangen, wenn man dem Reaktionsansatz von vornherein stabilisierende Komplexbildner, z.B. Naphthalin, zusetzt. Gemäß Gl. (45) entsteht dann neben n-Hexan Lithium-($\eta$-cyclopentadienyl)(naphthalin)vanadat(0) (31).

$$Li[CpV(C_3H_5)_2] + Naphthalin + 2\ H_2 \longrightarrow Li[CpV(Naphthalin)] + C_6H_{14} \quad (45)$$

22 31

Wie 22 so reagiert auch 31 mit Kohlenmonoxid unter Disproportionierung zu $CpV(CO)_4$ (2) und $Li_2[CpV(CO)_3]$. Außerdem entsteht freies Naphthalin.

$$2\ Li[CpV(Naphthalin)] + 7\ CO \longrightarrow Li_2[CpV(CO_3)] + CpV(CO)_4 + Naphthalin \quad (46)$$

31 2

### 3.2.2. $CpV(C_3H_5)_2$ (32) durch Delithiierung von $Li\left[CpV(C_3H_5)_2\right]$ (22)

Setzt man $Li\left[CpV(C_3H_5)_2\right]$ (22) in THF mit Allylbromid im Molverhältnis 1:1 um, so kommt es zur Delithiierung von 22. Neben LiBr und Diallyl erhält man dabei die neue Allylverbindung 32.

$$\underset{22}{Li\left[CpV(C_3H_5)_2\right]} + C_3H_5Br \longrightarrow \underset{32}{CpV(C_3H_5)_2} + LiBr + \frac{1}{2}\,C_6H_{10} \qquad (47)$$

Mit 32 liegt nicht nur die bis heute einzige bei Raumtemperatur stabile, CO- und halogenfreie Allylverbindung des Vanadiums vor (siehe Literatur [42,43]), sondern 32 stellt außerdem auch die Stammverbindung des in Kapitel 2.4.2. beschriebenen $CpV(C_8H_{12})$ (15) dar.

Von besonderem präparativen Interesse ist es, daß sich 32 auch direkt von Vanadocen ausgehend im Eintopfverfahren, d.h. ohne Isolierung von 22, herstellen läßt. Dazu bereitet man sich aus Vanadocen und zwei Äquivalenten Allyllithium eine THF-Lösung von LiCp und $Li\left[CpV(C_3H_5)_2\right]$ (22) (s. Gl. (42)). Von diesen setzt sich bevorzugt die lithiumhaltige Vanadiumverbindung 22 mit Allylbromid um, so daß letztlich nach Zusatz von $C_3H_5Br$ eine Mischung von LiCp und LiBr zusammen mit Diallyl und rotviolettem $CpV(C_3H_5)_2$ (32) in THF resultiert.

$$Cp_2V \xrightarrow[-\ LiCp]{2\ LiC_3H_5} \underset{22}{Li\left[CpV(C_3H_5)_2\right]} \xrightarrow[-\ LiBr]{C_3H_5Br,\ -\frac{1}{2}\,C_6H_{10}} \underset{32}{CpV(C_3H_5)_2} \qquad (48)$$

Da LiCp und LiBr im Unterschied zu 32 in Hexan völlig unlöslich sind, bereitet die Trennung der Vanadiumverbindung von den beiden Lithiumverbindungen keine Schwierigkeiten.

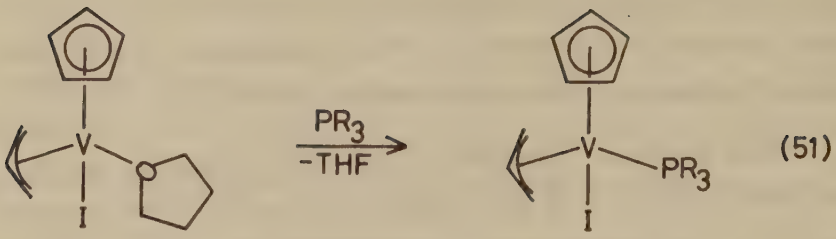
An dieser Stelle sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich zur Darstellung von 32 anorganische Vanadium(III)-Verbindungen wie $VCl_3$ nicht eignen. Wie ein Kontrollversuch ergab, beobachtet man bei der Umsetzung von $VCl_3$ mit einem Äquivalent NaCp und zwei Äquivalenten Allyllithium in THF nie das Auftreten einer intensiv rotvioletten Farbe, die die Bildung von 32 anzeigen würde.

$$VCl_3 + NaCp + 2\ LiC_3H_5 \dashrightarrow 32 \qquad (49)$$

Die Verbindung $CpV(C_3H_5)_2$ (32), die durch Elementaranalyse, IR-Spektrum (1510 $cm^{-1}$ für $\pi$-Allyl-Gruppen), Massenspektrum sowie durch Protolyse (Propenbildung) und Umsetzung mit Kohlenmonoxid (Bildung von Diallyl) charakterisiert ist, liefert mit typischen Reduktionsmitteln, aber auch mit typischen Oxidationsmitteln jeweils neue Organovanadiumverbindungen. Beispiele dafür sind die Umsetzung von 32 mit Kalium einerseits, die zu der zu $Li\left[CpV(C_3H_5)_2\right]$ (22) analogen Kalium-Vanadium(II)-Verbindung 33 führt,

$$\underset{32}{CpV(C_3H_5)_2} + K \xrightarrow[0^oC]{THF} \underset{33}{K\left[CpV(C_3H_5)_2\right]} \qquad (50)$$

sowie andererseits die Überführung von 32 mit elementarem Jod in $CpV(C_3H_5)I$ (34), das aus einer THF/Ether-Mischung bei $-30^oC$ mit 1 THF/V kristallisiert. Anstelle von THF können in $CpV(C_3H_5)I$ (34) auch Phosphane gebunden sein. Dies haben Austauschreaktionen gemäß Gl. (51) gezeigt.




(51)

34

35: R = $C_6H_5$

36: R = $CH_3$

Wie bereits in Kapitel 2.3.1. erwähnt, ist die zu 35 analoge Bromverbindung $CpV(C_3H_5)Br$ (7) aus $CpVPPh_3$ (4) und Allylbromid erhältlich.

### 3.3. Doppelte Umsetzung von Vanadocen mit $Li_2COT$ - Synthese und reaktives Verhalten von $Li[CpVCOT]$ (37)

Nach der Synthese von $Li[CpV(C_3H_5)_2]$ (22) aus Vanadocen und Lithiumallyl überprüfte ich, ob sich am Vanadiumatom auch andere Liganden, die wie die Allylgruppe am Vanadium $\pi$-gebunden werden, durch doppelte Umsetzung von Vanadocen einführen lassen. Hierzu bot sich selbstverständlich das Cyclooctatetraen an, dessen Umsetzungen mit Alkalimetall bekanntlich direkt zu definierten Alkalimetall-COT-Verbindungen der Form $(M_A)_2COT$ führen [44].

Wie ich fand, reagiert Vanadocen z.B. mit $Li_2COT$ in der Tat glatt zu $Li[CpVCOT]$ (37), das olivgrün gefärbt ist, sowie zu LiCp.

$$Cp_2V + Li_2COT \longrightarrow \underset{37}{Li[CpVCOT]} + LiCp \qquad (52)$$

Über die in 37 vorliegenden Bindungsverhältnisse können noch keine genaueren Aussagen gemacht werden, da eine Röntgenstrukturanalyse nicht vorliegt. Festzustehen scheint allerdings, daß nicht alle Kohlenstoffatome des COT-Ringes mit dem Vanadiumatom in Wechselwirkung treten. Das IR-Spektrum von 37 zeigt nämlich eine Bande bei 1600 $cm^{-1}$, die man einer nicht komplexgebundenen C-C-Doppelbindung zuzuordnen hat.

Es muß besonders darauf hingewiesen werden, daß sich das in 37 gebundene COT weder mit Kohlenmonoxid noch mit Allylbromid verdrängen läßt. Aus 37 und CO erhält man nämlich gemäß Gl. (53) die COT-haltige Dicarbonylverbindung 38.

$$\underset{37}{Li[CpVCOT]} + 2\ CO \longrightarrow \underset{38}{Li[CpVCOT(CO)_2]} \qquad (53)$$

Aus der Umsetzung von 37 mit Allylbromid resultieren LiBr sowie die Vanadiumverbindung 39, die neben einem Cp- und einem COT-Liganden außerdem noch eine $\pi$-gebundene Allylgruppe (IR: 1570 $cm^{-1}$) enthält.

$$\underset{37}{Li[CpVCOT]} + C_3H_5Br \longrightarrow \underset{39}{CpVCOT(C_3H_5)} + LiBr \qquad (54)$$

## 4. Neue Dreikernkomplexe des Vanadiums aus Alkalimetallvanadaten und Metallhalogeniden

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals hergestellten Alkalimetallvanadate 19, 22 und 37 sind geeignete Synthesebausteine zum Aufbau neuer Mehrkernkomplexe des Vanadiums. Man erhält sie durch doppelte Umsetzung dieser Alkalimetallvanadate mit Metallhalogeniden wie $ZnCl_2$ oder $MnCl_2$ bzw. $Cp_2Mn$.

a) Zinkhaltige Dreikernkomplexe des Vanadiums:

$$\underset{\underline{19}}{2\ K\left[CpV(C_8H_{12})\right]} + ZnCl_2 \longrightarrow \underset{\underline{40}}{Zn\left[CpV(C_8H_{12})\right]_2} + 2\ KCl \qquad (55)$$

$$\underset{\underline{22}}{2\ Li\left[CpV(C_3H_5)_2\right]} + ZnCl_2 \longrightarrow \underset{\underline{41}}{Zn\left[CpV(C_3H_5)_2\right]_2} + 2\ LiCl \qquad (56)$$

$$\underset{\underline{37}}{2\ Li\left[CpVCOT\right]} + ZnCl_2 \longrightarrow \underset{\underline{42}}{Zn\left[CpVCOT\right]_2} + 2\ LiCl \qquad (57)$$

b) Manganhaltige Dreikernkomplexe des Vanadiums:

$$\underset{\underline{19}}{2\ K\left[CpV(C_8H_{12})\right]} + Cp_2Mn \longrightarrow \underset{\underline{43}}{Mn\left[CpV(C_8H_{12})\right]_2} + 2\ KCp \qquad (58)$$

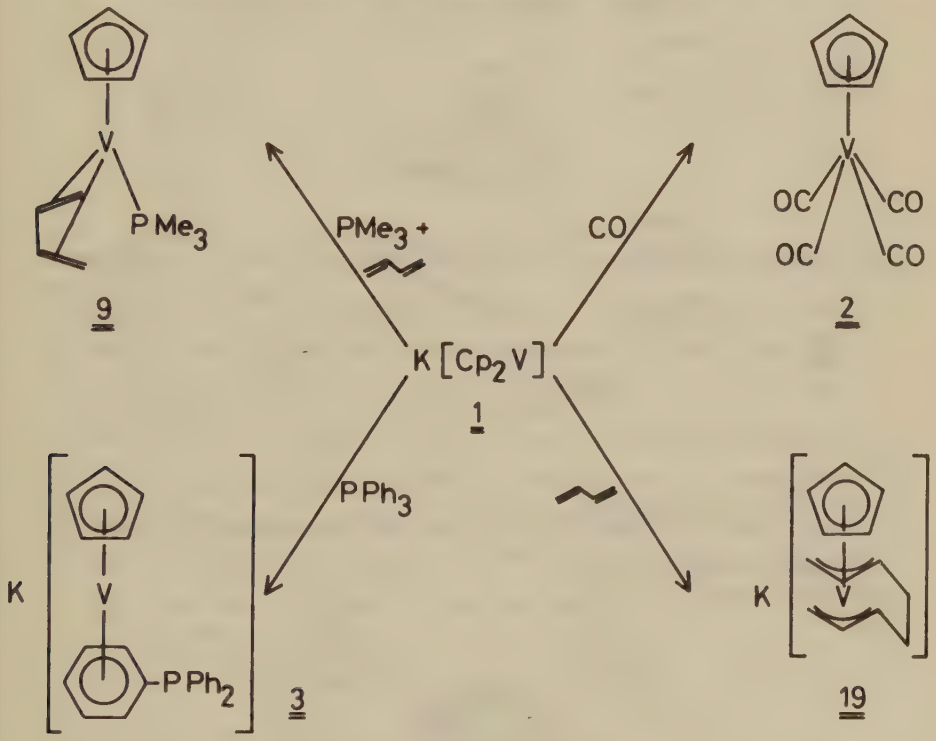
$$\underset{\underline{22}}{2\ Li\left[CpV(C_3H_5)_2\right]} + Cp_2Mn \longrightarrow \underset{\underline{44}}{Mn\left[CpV(C_3H_5)_2\right]_2} + 2\ LiCp \qquad (59)$$

$$\underset{\underline{37}}{2\ Li\left[CpVCOT\right]} + Cp_2Mn \longrightarrow \underset{\underline{45}}{Mn\left[CpVCOT\right]_2} + 2\ LiCp \qquad (60)$$

Sämtliche neuen Dreikernkomplexe 40 - 45 sind durch Elementaranalysen und IR-Spektren charakterisiert. Weitere Untersuchungen mit diesen Verbindungen stehen noch aus.

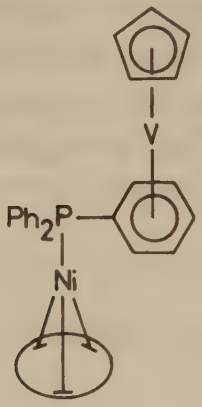
Zusammenfassung

I) Vanadocen bildet in Tetrahydrofuran mit Kalium ein 1:1-Addukt $\left[K(THF)_n\right]\left[Cp_2V\right]$ (1), das auch in fester Form bei tiefer Temperatur isolierbar ist. Dessen Reaktionen mit Kohlenmonoxid, mit Triphenylphosphan allein oder mit Trimethylphosphan und Butadien führen unter Abspaltung von KCp zu neuen Organovanadiumverbindungen, die kaliumhaltig bzw. frei von Kalium sind.

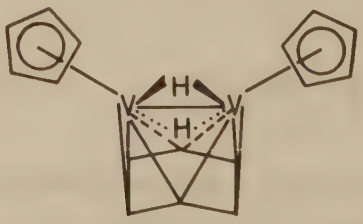



In 3 sowie in $CpVPPh_3$ (4), das aus 3 und $ZnCl_2$ erhältlich ist, wird das $PPh_3$-Molekül über einen Arylrest im Sinne eines Aromatenkomplexes am Vanadium gebunden. Dieses komplexgebundene

$PPh_3$-Molekül verfügt also noch über ein freies Elektronenpaar am Phosphor, so daß die Synthese eines 1:1-Adduktes aus $\underline{\underline{4}}$ und dem 16e-Nickel(0)-Olefin-Komplex CDTNi verständlich wird.

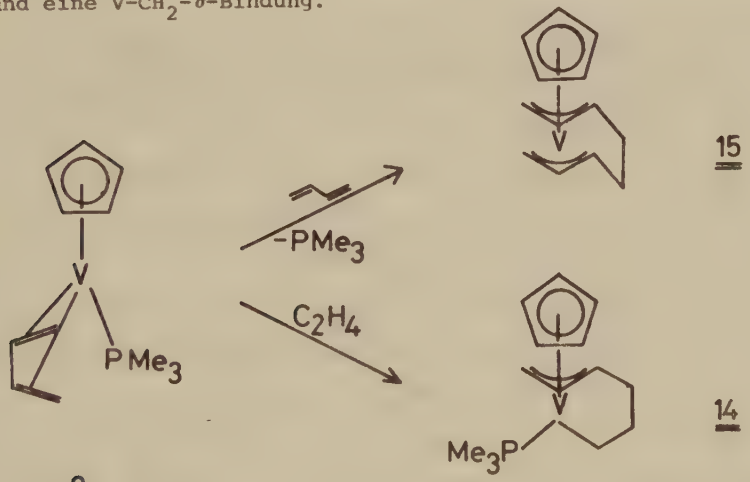



II) Einen besonders interessanten Aromatenkomplex des Vanadiums, nämlich einen zweikernigen Hydrido-Vanadium-Komplex mit Benzol als Brückenligand, erhält man aus $K\left[Cp_2V\right]$ und Cyclohexadien(1,3). Mit $(CpVH)_2(C_6H_6)$ ($\underline{\underline{20}}$), dessen Struktur röntgenographisch aufgeklärt wurde, liegt das erste Beispiel eines zweikernigen Übergangsmetall-Benzol-Komplexes vor, bei dem alle sechs C-Atome des komplexgebundenen Benzols an Metallatome gebunden sind.



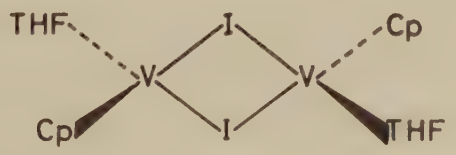

$\underline{\underline{20}}$

III) Die unter I) aufgeführte Verbindung $CpV(C_4H_6)PMe_3$ (9) reagiert mit Butadien bzw. Ethylen zu den isoelektronischen Verbindungen 15 bzw. 14, die einen Vanadium-$C_8H_{12}$-Metallacyclus bzw. einen Vanadium-$C_6H_{10}$-Metallacyclus enthalten. In 15 ist die $C_8H_{12}$-Kette über zwei $\pi$-Allylgruppen am Vanadium gebunden, in 14 die $C_6H_{10}$-Kette über eine $\pi$-Allylgruppe und eine V-$CH_2$-$\sigma$-Bindung.




9 15 14

IV) Aus $(CpVH)_2(C_6H_6)$ und Jod erhält man neben Benzol und Wasserstoff die neue Vanadium(II)-Halogen-Verbindung 16, die lediglich einen Cp-Ring enthält und vermutlich dimer vorliegt.




16

V) Durch doppelte Umsetzung von Vanadocen mit Allyllithium ist nicht nur die Stammverbindung von $M_A\left[CpV(C_8H_{12})\right]$ (19), sondern auch die von $CpV(C_8H_{12})$ (15) zugänglich geworden. $Cp_2V$ reagiert nämlich mit Allyllithium zu $Li\left[CpV(C_3H_5)_2\right]$ (22), das sich mit Allylbromid glatt in die alkalimetallfreie Allyl-Vanadium-Verbindung 32 überführen läßt.

$$Cp_2V \xrightarrow[-LiCp]{2\ LiC_3H_5} \underset{22}{Li\left[CpV(C_3H_5)_2\right]} \xrightarrow[-LiBr]{C_3H_5Br} \underset{-\frac{1}{2}\ C_6H_{10}}{} \quad \underset{32}{\text{ }}$$

## Experimenteller Teil

Alle Darstellungen und Reaktionen metallorganischer Komplexe wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

### 5.0.1. Lösungsmittel und Ausgangsstoffe

THF, Ether, Pentan und Hexan wurden vorgetrocknet und über K/Na-Legierung destilliert. Toluol, TMED, CHT, COD, Norbornadien und Cyclohexadien wurden über $Li[AlEt_4]$ destilliert. Ethanol wurde über Na/Phtalsäurediethylester destilliert. Butadien (Chemische Werke Hüls), Wasserstoff (Messer-Griesheim, 99.9 %-ig), Stickstoff (Messer-Griesheim, 99.99 %-ig) und Butin wurden mit $Et_2AlOEt$ von Spuren Sauerstoff und Wasserstoff befreit. Ethylen (Chemische Werke Hüls, metallorganisch gereinigt, reinst) und Kohlenmonoxid (BASF, 99.33 % CO, 0.7 % $H_2$) wurden direkt eingesetzt. Das verwendete Lithium (Typanalyse: 1 % Na) stammt von der Firma Metallgesellschaft, Frankfurt, das Kalium von der Firma Degussa Metallerzeugnisse. Kalium wurde in Form kleiner Kugeln, die in siedendem Benzol durch kräftiges Rühren erhalten werden können, eingesetzt. Wasserfreies $ZnCl_2$ wurde durch Feintrocknung mit $SOCl_2$ und Umkristallisieren aus THF/Ether erhalten. $VCl_3$ stammte von der Firma Fluka und wurde direkt zur Synthese von Vanadocen nach King [3] eingesetzt. $P(CH_3)_3$ [45], $Li(C_3H_5)$ [46], LiPh [47] und NiCDT [20] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

5.0.2. Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim-Ruhr, durchgeführt.

5.0.3. Schmelzpunkte

Wenige Kristalle eines Komplexes wurden in ein Schmelzpunktröhrchen abgefüllt und das Röhrchen zugeschmolzen. Die Schmelzpunkte wurden gemessen in einem Schmelzpunktapparat 510 der Firma Büchi.

5.0.4. Bestimmung der komplexgebundenen Liganden durch Verdrängung mit Kohlenmonoxid

1 bis 2 g Komplex wurden in THF bei Raumtemperatur an der Gasbürette unter Rühren mit CO umgesetzt. Nach beendeter Gasaufnahme wurden überschüssiges CO und die gegebenenfalls freigewordenen gasförmigen Liganden über eine Bürette abgezogen und massenspektroskopisch analysiert (s.u.). Zur Bestimmung der freigesetzten schwerer flüchtigen Liganden wurde die Reaktionslösung im Vakuum destilliert, das Destillat gewogen und gaschromatographisch analysiert (s.u.).

5.0.5. Bestimmung komplexgebundener Liganden durch Protolyse

Zu 1 bis 1.5 g Komplex wurden nach Evakuieren des Reaktionsgefäßes über einen Tropftrichter 1-4 ml Ethanol, Phenol oder verdünnte Schwefelsäure gegeben. Nach einigen Stunden Rühren wurde die Lösung wie in Abschnitt 5.0.4 beschrieben aufgearbeitet.

Zur Bestimmung des THF- und Ether-Gehaltes des Komplexes wurde dieser in Pentan wie oben beschrieben mit 2 ml Ethanol in 15 ml Pentan umgesetzt und aufgearbeitet.

5.0.6. Spektroskopische Messungen

$^1$H-NMR-Spektren wurden bei 80 bzw. 90 MHz in 5 mm NMR-Röhrchen an den Geräten Bruker WP 80 FT und Bruker WH 90 FT gemessen.

IR-Untersuchungen wurden an den Perkin-Elmer-Spektrometern 521 und 125 sowie einem 7199 FT-IR-Spektrometer von Nicolet Instrument Cooperation durchgeführt.

Die Zusammensetzung von Gasgemischen wurde aus den mit einem CEC-103-Spektrometer aufgenommenen Massenspektren durch Regressionsanalyse mit Hilfe der Datenverarbeitung ermittelt. Das Volumen der jeweils analysierten Gasgemische war vorher bei Raumtemperatur bestimmt worden. Bei der Berechnung von Äquivalentmengen wurde ein Molvolumen von 24 l zugrunde gelegt.

Massenspektren von festen Stoffen wurden unter fraktionierter Verdampfung mit einem Varian-Spektrometer CH 5 gemessen. Durch Auswertung der gespeicherten Spektrenserien war eine gute Kontrolle von Probenhomogenität und eventuell eintretender Zersetzung gewährleistet [48].

Inzwischen teilweise weiterentwickelte apparative und rechnerische Einzelheiten der im Institut durchgeführten Röntgenstrukturanalyse sind in der Literatur [49] zusammengestellt.

5.0.7. Sonstige physikalische Messungen

Gaschromatogramme wurden unter Verwendung von Glaskapillarsäulen mit verschiedenartigen stationären Flüssigkeiten (Squalan, Methylsilikon, Polyethylenglykol etc.) [50] in verschiedenen modifizierten kommerziellen Geräten mit den Trägergasen $N_2$ oder $H_2$ und Flammenionisationsdetektoren erstellt.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde mit einer im Institut entwickelten magnetischen Waage durchgeführt (im Wesentlichen Bauteile der Firma Varian, Feldstärke bis 9000 Gauß).

Die Äquivalentleitfähigkeiten wurden an 0.05 bis 0.1 m THF-Lösungen bei -30°C in einer Meßzelle Phillips PW 9512/01 (K = 0.735 $cm^{-1}$) mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät Phillips PW 9504/00 ermittelt (1000·K/R·Molarität).

5.1.1. Kalium-bis(η-cyclopentadienyl)vanadat(I) (1)

Eine Lösung von 5.0 g $Cp_2V$ (27.6 mol) in 200 ml THF wurde auf -78°C abgekühlt und mit Kalium 5 Stunden gerührt. Anschließend wurde überschüssiges Kalium abfiltriert und das Filtrat mit 250 ml vorgekühltem Ether (-78°C) versetzt. Es fiel sofort ein roter Feststoff aus, der bei -78°C abfiltriert, mit kaltem Ether gewaschen und bei -78°C am HV getrocknet wurde. Man erhielt ein rotes Pulver, dessen THF- und Ether-Gehalt vom Trocknungsgrad abhängig ist (0.5 - 1 THF, 1 - 1.5 Ether pro Kalium).
Ausbeute: 8.6 g (85 %)

$[K(THF)(Et_2O)]\ [Cp_2V]$; $C_{18}H_{28}O_2KV$; MG = 366

Ber.: K 10.66 %; V 13.03 %

Gef.: K 11.00 %; V 12.70 %

5.1.2. Ethanolyse von 1

a) 814 mg 1 (2.22 mol) wurden bei -78°C in 20 ml THF gelöst und innerhalb von 5 Minuten mit 0.13 ml Ethanol (2.30 mol) in 10 ml THF an der Gasbürette versetzt. Anschließend ließ man auf RT kommen, destillierte das THF ab und sublimierte den Rückstand a[n] HV bei 100°C.

Ausbeute: 233 mg (56 %)

Fp.: 165°C; Literaturangabe [31]: 167°C

Das Massenspektrum der Substanz entsprach dem einer authentischen Probe $Cp_2V$.

Gasbilanz: Bei der Reaktion entstanden 25.2 ml $H_2$ (94 %).

b) 841 mg 1 (2.30 mol) in 10 ml kaltem Pentan (-78°C) wurden mit 1 ml Ethanol in 5 ml Pentan versetzt. Man ließ auf RT kommen und kondensierte bei RT alle flüchtigen Bestandteile ab. Das Kondensat enthielt 135 mg Ether (78 %) und 91 mg THF (57 %).

Für weitere Reaktionen mit 1 wurden jeweils THF-Lösungen von 1 verwendet, die durch Umsetzung von $Cp_2V$ mit Kalium und Abfiltrieren von überschüssigem Kalium erhalten wurden.

## 5.2. (η-Cyclopentadienyl)tetra(carbonyl)vanadium(I) (2)

Eine THF-Lösung von 1 (aus 4.9 g $Cp_2V$ (27.1 mol)) wurde bei -78°C an der Gasbürette mit CO umgesetzt. Nach beendeter Gasaufnahme ließ man auf RT kommen, filtrierte vom gebildeten KCp ab, destillierte das THF ab und sublimierte den Rückstand am HV bei 80°C.

Ausbeute: 3.5 g $CpV(CO)_4$ (57 %)

Fp.: 137°C; Literaturangabe [3]: 138°C

Das IR- und MS-Spektrum der Substanz entsprachen denen einer authentischen Probe $CpV(CO)_4$.

Gasbilanz: Es wurden 1994 ml CO (77 %) aufgenommen.

## 5.3.1. Kalium-(η-cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)vanadat(O) (3)

Bei -78°C wurde eine THF-Lösung von 1 (aus 12.0 g $Cp_2V$ (66.3 mol)) mit einer THF-Lösung von 17.4 g Triphenylphosphan (66.3 mol) versetzt. Nach Aufwärmen auf RT wurde der Reaktionsansatz erneut auf -78°C abgekühlt und bei dieser Temperatur 2 Tage stehen gelassen. Anschließend wurde das auskristallisierte KCp abfiltriert. Das Filtrat wurde bei RT bis auf 50 ml eingeengt und mit 100 ml Ether versetzt. Bei 0°C fielen dunkelrote Kristalle aus, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 5.2 g (30 %)

$[K(THF)_{1.5}][CpVP(C_6H_5)_3]$; $C_{29}H_{32}O_{1.5}KPV$; MG = 525

Ber.: K 7.43 %; P 5.96 %; V 9.71 %

Gef.: K 7.51 %; P 5.90 %; V 9.83 %

Äquivalentleitfähigkeit: Eine 0.1 molare Lösung zeigte einen Widerstand von $2.8 \cdot 10^3\ \Omega \triangleq \Lambda = 2.6\ cm^2/\Omega \cdot mol$

IR: u.a. 1474 (m), 1430 (m), 740 (m), 691 (s), 537 (s), 496 (s) $cm^{-1}$ ($P(C_6H_5)_3$)

5.3.2. Umsetzung von 3 mit CO

1.14 g 3 (2.17 mol) nahmen bei RT 180 ml CO (98 %) auf. Nach Abdestillieren des THF wurde ein fester Rückstand erhalten, der sich laut IR-Spektrum als ein Gemisch von $K_2$ $CpV(CO)_3$ , $CpV(CO)_4$ und $P(C_6H_5)_3$ erwies.

5.3.3. Ethanolyse von 3

Zu 863 mg 3 (1.64 mol) in 20 ml Hexan wurde 1 ml Ethanol gegeben. Im Kondensat der Reaktionslösung wurden 150 mg THF (85 %) nachgewiesen.

5.4.1. ($\eta$-Cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)vanadium(I) (4)

Eine Lösung von 6.0 g 3 (11.4 mol) in 60 ml THF wurde bei RT mit einer Lösung von 1.4 g $ZnCl_2 \cdot 1.5$ THF (5.7 mol) in 30 ml THF versetzt. Nach 30 Minuten Rühren wurde vom Unlöslichen (Zn, KCl) abfiltriert. Das Filtrat wurde anschließend auf 30 ml eingeengt und mit 30 ml Ether versetzt. Bei -78°C fielen sandgelbe Kristalle aus, die abfiltriert, mit kaltem Ether gewaschen und am ÖV getrocknet wurden.

Aubeute: 1.3 g (31 %)

$CpVP(C_6H_5)_3$; $C_{23}H_{20}PV$; MG = 378

Ber.: C 73.02 %; H 5.29 %; P 8.20 %; V 13.49 %

Gef.: C 72.78 %; H 5.51 %; P 8.22 %; V 13.41 %

Fp.: 155°C

Die molare Suszeptibilität bei RT beträgt $3398 \cdot 10^{-6}$ $cm^3/mol$, die diamagnetische Korrektur $238 \cdot 10^{-6}$ $cm^3/mol$.

IR: u.a. 1581 (w), 1475 (s), 1432 (s), 747 (s), 698 (s) $cm^{-1}$ ($P(C_6H_5)_3$)

MS: 378 (100 %, $M^+$), 299 (10 %, $(M-C_6H_7)^+$), 262 (32 %, $PPh_3^+$), 183 (24 %, $(PPh_3-C_6H_7)^+$), 116 (85 %, $CpV^+$)

### 5.4.2. Umsetzung von 4 mit CO

855 mg 4 (2.18 mol) nahmen bei RT 151 ml CO (96 %) auf. Die Reaktionslösung wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Bei -78°C fielen rotbraune Kristalle aus, die abfiltriert und am ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 680 mg (70 %)

$CpVP(C_6H_5)_3(CO)_3$; $C_{26}H_{20}O_3PV$; MG = 462

Ber.: P 6.72 %; V 11.03 %

Gef.: P 6.54 %; V 11.05 %

Fp.: 203-205°C

IR: u.a. 1940, 1930, 1855 $cm^{-1}$ (s, CO)

### 5.4.3. Umsetzung von 4 mit 1

Eine THF-Lösung von 1 (aus 674 mg $Cp_2V$ (3.7 mol)) wurde bei -78°C mit einer Lösung von 1.28 g 4 (3.39 mol) in 20 ml THF versetzt. Nach Erwärmen auf RT wurden 40 ml Ether zugesetzt. Bei 0°C fielen rote Kristalle aus, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 758 mg 3 (42 %)

Gef.: K 7.92 %; P 6.25 %; V 10.29 %

5.4.4. Umsetzung von 4 mit NiCDT

Eine Lösung von 605 mg 4 (1.61 mol) in 20 ml THF wurde auf -78°C abgekühlt und mit einer Lösung von 357 mg NiCDT (1.61 mol) in 20 ml Ether versetzt. Nach Erwärmen auf RT destillierte man das Lösungsmittel ab und kristallisierte den olivgrünen festen Rückstand aus Ether um.

Ausbeute: 280 mg (29 %)

$CpVP(C_6H_5)_3 \cdot NiCDT$; $C_{35}H_{38}PNiV$; MG = 600

Ber.: P 5.17 %; Ni 9.78 %; V 8.63 %

Gef.: P 5.08 %; Ni 9.84 %; V 8.50 %

Fp.: 107°C

5.5.1. ($\eta$-Cyclopentadienyl)($\eta^3$-allyl)(triphenylphosphan)bromovanadium(III) (7)

Eine Lösung von 950 mg 4 (2.51 mol) in 20 ml THF wurde bei RT mit 0.22 ml Allylbromid (2.51 mol) versetzt. Anschließend wurde bis auf 10 ml eingeengt und 20 ml Ether zugegeben. Es fiel ein rotvioletter Niederschlag an, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV getrocknet wurde.

Ausbeute: 730 mg (58 %)

$CpV(C_3H_5)P(C_6H_5)_3Br$; $C_{26}H_{25}BrPV$; MG = 499

Ber.: C 63.41 %; H 5.08 %; Br 16.03 %; P 6.21 %; V 10.22 %

Gef.: C 61.98 %; H 5.14 %; Br 16.18 %; P 6.21 %; V 10.42 %

IR: u.a. 1512 (m, $\pi$-allyl) $cm^{-1}$

5.5.2. Protolyse von 7

Eine Lösung von 180 mg 7 (0.36 mol) in 10 ml THF wurde bei RT an der Gasbürette mit 4 ml verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Gasbilanz: Es entstanden 5.8 ml Propen (67 %).

5.6. Lithium-($\eta$-cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)vanadat(0) (8)

Eine Lösung von 491 mg 4 (1.30 mol) in 20 ml THF wurde auf 0°C abgekühlt und mit Lithium-Sand gerührt. Nach einer Stunde wurde überschüssiges Lithium abfiltriert und das Filtrat mit 10 ml TMED und 20 ml Ether versetzt. Es fielen gelb-rote Kristalle aus, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 342 mg (52 %)

$[Li(TMED)][CpVP(C_6H_5)_3]$; $C_{29}H_{36}N_2PLiV$; MG = 501

Ber.: P 6.19 %; Li 1.38 %; V 10.18 %

Gef.: P 5.88 %; Li 1.26 %; V 9.83 %

5.7.1. ($\eta$-Cyclopentadienyl)(butadien)(trimethylphosphan)-vanadium(I) (9)

Eine THF-Lösung von 1 (aus 11.8 g $Cp_2V$ (65 mol)) wurde bei -78°C mit 8.0 ml Trimethylphosphan (82.1 mol) und anschließend mit 20 ml

Butadien versetzt. Nach Aufwärmen auf RT wurde erneut auf -78°C abgekühlt und 2 Tage bei dieser Temperatur stehen gelassen. Das auskristallisierte KCp wurde abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingeengt. Der feste Rückstand wurde dreimal mit je 50 ml siedendem Hexan extrahiert. Bei -30°C fielen dunkelgrüne Kristalle aus, die abfiltriert und am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 7.1 g (44 %)

$CpV(C_4H_6)(PMe_3)$; $C_{12}H_{20}PV$; MG = 246

Ber.: C 58.54 %; H 8.13 %; P 12.60 %; V 20.70 %

Gef.: C 58.60 %; H 8.13 %; P 11.76 %; V 19.51 %

Fp.: 87°C

Die molare Suszeptibilität bei RT beträgt $2740 \cdot 10^{-6}$ $cm^3/mol$, die diamagnetische Korrektur $164 \cdot 10^{-6}$ $cm^3/mol$.

IR: u.a. 1465 (w), 1217 (w), 1165 (m), 1041 (w) $(C_4H_6)$, 1417 (m), 1277 (m), 945 (s), 715 (w) $(PMe_3)$ $cm^{-1}$

MS: 246 (10 %, $M^+$), 192 (42 %, $(CpCPMe_3)^+$), 170 (6 %, $(CpVC_4H_6)^+$), 116 (100 %, $CpV^+$)

### 5.7.2. Umsetzung von 9 mit CO

1.38 g 9 (5.61 mol) nahmen bei RT 243 ml CO (90 %) auf. Alle bei RT flüchtigen Bestandteile wurden abkondensiert. Im Kondensat wurden 144 mg Butadien (95 %) nachgewiesen. Der ölige Rückstand wurde in THF/Ether gelöst. Bei -30°C fielen rote Kristalle aus, die abfiltriert und am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 341 mg (39 %)

$CpV(CO)_2(PMe_3)_2$; $C_{13}H_{23}O_2P_2V$; MG = 324

Ber.: P 19.14 %; V 15.74 %

Gef.: P 18.78 %; V 15.56 %

IR: u.a. 1840 (s), 1815 (s), 1734 (s) (CO), 1415 (m), 1281 (w), 947 (m), 708 (w) ($PMe_3$) $cm^{-1}$

MS: 324 (5.2 %, $M^+$), 268 (8 % $CpV(PMe_3)_2^+$), 220 (6.6 %, $CpV(CO)PMe_3^+$), 192 (50 %, $CpVPMe_3^+$), 116 (100 %, $CpV^+$), 76 (26 %, $PMe_3^+$)

Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Ether/Hexan gelöst. Bei -78°C fielen rote Kristalle aus, die abfiltriert und aus Hexan umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 250 mg $CpV(CO)_2(C_4H_6)$ (40 %)

Die IR- und MS-Spektren der Substanz entsprechen den in der Literatur [12] angegebenen Spektren.

### 5.7.3. Umsetzung von 9 mit CHT

Eine Lösung von 420 mg 9 (1.71 mol) in 10 ml THF wurde mit 1 ml CHT 20 Minuten am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erhalten wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 20 ml Toluol bei 50°C gelöst. Bei -30°C fielen violette Kristalle aus, die abfiltriert und am ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 156 mg $CpV(C_7H_7)$ (45 %)

Die IR- und MS-Spektren der Substanz entsprechen den in der Literatur [5] angegebenen Spektren.

5.8. Lithium-(η-cyclopentadienyl)(butadien)(trimethylphosphan)-vanadat(0) (12)

Eine Lösung von 1.78 g 9 (7.23 mol) in 20 ml THF wurde bei -30°C mit Lithium-Sand gerührt. Nach 2 Stunden wurde bei -30°C vom überschüssigen Lithium abfiltriert und das Filtrat mit 10 ml kaltem TMED (-30°C) und 10 ml kaltem Ether (-30°C) versetzt. Es fiel ein roter Feststoff aus, der bei -30°C abfiltriert, mit kaltem Ether gewaschen und bei -10°C am HV getrocknet wurde.

Ausbeute: 1.1 g (34 %)

$[Li(TMED)(THF)][CpV(C_4H_8)PMe_3]$; $C_{22}H_{44}N_2OPLiV$; MG = 441

Ber.: P 7.03 %; Li 1.56 %; V 11.56 %

Gef.: P 6.95 %; Li 1.58 %; V 11.29 %

5.9.1. (η-Cyclopentadienyl)(hexen-diyl)(trimethylphosphan)-vanadium(III) (14)

Eine Lösung von 4.70 g 9 (19.1 mol) in 50 ml THF wurde im Autoklaven bei 70°C mit Ethylen (30 bar) umgesetzt. Nach zwei Stunden wurde das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand bei RT in Hexan gelöst. Bei -30°C fielen rote Kristalle an, die noch aus Hexan umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 3.40 g (65 %)

$CpV(C_6H_{10})PMe_3$; $C_{14}H_{24}PV$; MG = 274

Ber.: C 61.31 %; H 8.76 %; P 11.31 %; V 18.61 %

Gef.: C 61.51 %; H 8.49 %; P 11.36 %; V 18.61 %

Fp.: 102°C

IR: u.a. 1525 (m, $\pi$-allyl), 14.15 (s), 1280 (s), 945 (s) ($PMe_3$) $cm^{-1}$

MS: 274 (4 %, $M^+$), 246 (4 %, $(M-C_2H_4)^+$), 192 (34 %, $CpVPMe_3^+$), 170 (10 %, $(CpVC_4H_6)^+$), 116 (100 %, $CpV^+$)

### 5.9.2. Umsetzung von 14 mit CO

677 mg 14 (2.47 mol) nahmen bei RT 141 ml CO (5.9 mol ≙ 2.4 Eq.) auf. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand mit 20 ml Ether versetzt. Man filtrierte einen roten Rückstand und kristallisierte diesen aus THF/Ether um.

Ausbeute: 158 mg

Die Substanz erwies sich nach MS-Analyse als ein Gemisch von $CpVPMe_3(CO)_3$ und $CpV(PME_3)_2(CO)_2$.

### 5.9.3. Protolyse von 14

Eine Lösung von 345 mg 14 (1.26 mol) in 10 ml THF wurde bei RT mit einer Lösung von 0.6 ml Phenol in 10 ml THF versetzt. Im Kondensat der Reaktionslösung wurde Hexen(1) gaschromatographisch nachgewiesen. (Eine quantitative Auswertung des Gaschromatogramms war wegen im Kondensat vorhandenen Trimethylphosphans nicht möglich.)

### 5.10.1. ($\eta$-Cyclopentadienyl)(octadien-diyl)vanadium(III) (15)

Eine Lösung von 6.0 g 9 (24.4 mol) in 50 ml THF wurde im Autoklaven mit 40 ml Butadien eine Stunde bei 80°C umgesetzt.

Anschließend wurde das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand am HV bei 60°C sublimiert. Umkristallisation des Sublimats aus Hexan (RT⟶ -30°C) führte zu violetten Nadeln.

Ausbeute: 3.0 g (55 %)

$CpV(C_8H_{12})$; $C_{13}H_{17}V$; MG = 224

Ber.: C 69.64 %; H 7.56 %; V 22.76 %

Gef.: C 69.38 %; H 7.96 %; V 22.56 %

Fp.: 141°C unter Zersetzung

Die molare Suszeptibilität bei RT beträgt $3060 \cdot 10^{-6}$ $cm^3/mol$, die diamagnetische Korrektur $138 \cdot 10^{-6}$ $cm^3/mol$.

IR: u.a. 1513 (s), 1500 (s) ($\pi$-allyl) $cm^{-1}$

MS: 224 (2 %, $M^+$), 222 (3 % $(M-2)^+$), 170 (18 %, $(CpVC_4H_6)^+$), 116 (100 %, $CpV^+$)

### 5.10.2. Umsetzung von 15 mit CO

777 mg 15 (3.47 mol) nahmen bei RT 325 ml CO (98 %) auf. Im Kondensat der Reaktionslösung wurden 173 mg Vinylcyclohexen (94 %) nachgewiesen. Der Reaktionsrückstand wurde am HV bei 80°C sublimiert.

Ausbeute: 549 mg $CpV(CO)_4$ (70 %)

Fp.: 137°C; Literaturangabe [3]: 138°C

### 5.10.3. Umsetzung von 15 mit CHT

576 mg 15 (2.57 mol) wurden wie unter 6.8.3. beschrieben mit 1 ml CHT umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 323 mg $CpV(C_7H_7)$ (60 %)

Die analytischen Daten stimmten mit den in 5.8.3. angegebenen überein.

5.10.4. Umsetzung von 15 mit 1

Eine THF-Lösung von 1 (aus 771 mg $Cp_2V$ (4.26 mol)) wurde bei -78°C mit einer Lösung von 942 mg 15 (4.21 mol) in 10 ml THF versetzt. Nach Erwärmen auf RT wurden 50 ml Ether zugesetzt und der ausgefallene orangerote Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet.

Ausbeute: 980 mg 19 (68 %)

Gef.: K 11.54 %; V 15.32 %

Die Mutterlauge wurde bis zur Trockne eingeengt und der Rückstand am HV bei 100°C sublimiert.

Ausbeute: 554 mg $Cp_2V$ (72 %)

Das Massenspektrum der Verbindung ist identisch mit dem einer authentischen Probe $Cp_2V$.

5.11.1. ($\eta$-Cyclopentadienyl)($\eta^3$-allyl)bromovanadium(III) (17)

Eine Lösung von 1.43 g 15 (6.38 mol) in 10 ml THF wurde bei RT mit 0.6 ml Allylbromid (6.38 mol) versetzt. Nach 2 Stunden wurde das Lösungsmittel abgezogen. Man erhielt einen roten Rückstand, der mit 20 ml Ether digeriert, abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV getrocknet wurde.

Ausbeute: 1.04 g (69 %)

$CpV(C_3H_5)Br$; $C_8H_{10}BrV$; MG = 237

Ber.: Br 33.75 %; V 21.52 %

Gef.: Br 31.43 %; V 19.95 %

IR: u.a. 1509 (s, $\pi$-allyl) $cm^{-1}$

5.11.2. Protolyse von 17

Zu einer Lösung von 268 mg 17 (1.13 mol) in 20 ml THF wurden bei RT an der Gasbürette 4 ml verdünnte Schwefelsäure getropft.

Gasbilanz: Es wurden 15.8 ml Propen (58 %) freigesetzt.

5.12.1. Lithium-($\eta$-cyclopentadienyl)(octadien-diyl)vanadat(II) (18)

Eine Lösung von 2.48 g 15 (11.1 mol) in 20 ml THF wurde bei 0°C eine Stunde mit Lithium-Sand gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Lithium abfiltriert und das Filtrat mit 10 ml TMED und 10 ml Ether versetzt. Bei -30°C fielen rote Kristalle aus, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 2.47 g (49 %)

$[Li(TMED)(Et_2O)(THF)_{0.5}][CpVC_8H_{12}]$; $C_{25}H_{47}N_2O_{1.5}LiV$; MG = 457

Ber.: N 6.13 %; Li 1.51 %; V 11.16 %

Gef.: N 6.20 %; Li 1.43 %; V 10.72 %

Äquivalentleitfähigkeit: Eine 0.07 molare Lösung zeigte einen Widerstand von $2.68 \cdot 10^3\ \Omega \triangleq \Lambda = 3.9\ cm^2/\Omega \cdot mol$

5.12.2. Ethanolyse von 18

795.1 mg (1.73 mol) wurden in 10 ml Pentan mit 1 ml Ethanol versetzt. Laut GC-Analyse enthielt das Kondensat der Reaktionslösung 65.2 mg Ether (51 %) und 32.5 mg THF (52 %).

5.13.1. Kalium-($\eta$-cyclopentadienyl)(octadien-diyl)vanadat(II) (19)

Eine THF-Lösung von 1 (aus 12.0 g $Cp_2V$ (66.3 mol)) wurde bei -78°C mit 20 ml Butadien versetzt. Nach Aufwärmen auf RT wurde der Reaktionsansatz wieder auf -78°C abgekühlt und bei dieser Temperatur 2 Tage stehen gelassen. Anschließend wurde das auskristallisierte KCp abfiltriert. Sodann engte man das Filtrat bei RT auf 50 ml ein und gab ca. 100 ml Ether zu. Es fielen orangerote Kristalle aus, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 5.1 g (35 %)

$[K(THF)_{2.5}][CpV(C_8H_{12})]$ ; $C_{23}H_{37}O_{2.5}KV$; MG = 443

Ber.: K 8.80 %; V 11.51 %

Gef.: K 8.98 %; V 11.33 %

Äquivalentleitfähigkeit: Eine 0.1 molare Lösung zeigte einen Widerstand von $2.42.10^3\ \Omega \triangleq \Lambda = 3.0\ cm^2/\Omega \cdot mol$.

IR: u.a. 1475 (m, $\pi$-allyl), 1450 (m, aliphatische $-CH_2-$) $cm^{-1}$

5.13.2. Umsetzung von 19 mit CO

841 mg 19 (1.91 mol) nahmen bei RT 193 ml CO (120 %) auf. Im Kondensat der Reaktionslösung wurden 43 mg Vinylcyclohexen (22 %) nachgewiesen. Laut IR-Spektrum bestand der Rückstand aus $CpV(CO)_4$ und $K_2\ CpV(CO)_3$. Durch Sublimation konnten davon 210 mg $CpV(CO)_4$ (98 %) in reiner Form isoliert werden.

5.13.3. Protolyse von 19

a) Zu 628 mg 19 (1.42 mol) in 20 ml Hexan wurde bei RT 1 ml Ethanol gegeben. Laut GC-Analyse enthielt das Kondensat der Reaktionslösung 125 mg THF (48 %).

b) Eine Lösung von 376 mg 19 (0.85 mol) in 20 ml THF wurde bei RT mit einer Lösung von 2 g Phenol in 10 ml THF versetzt. Laut GC-Analyse enthielt das Kondensat der Reaktionslösung 50 mg (t,t)-Octadien(2,6) (63 %).

5.14.1. Bis[($\eta$-cyclopentadienyl)(hydrido)vanadium]benzol (20)

Zu einer THF-Lösung von 1 (aus 13.8 g $Cp_2V$ (76.2 mol)) wurden bei -78°C 5.4 ml Cyclohexadien(1,3) (57.1 mol) gegeben. Nach Erwärmen auf RT kühlte man den Reaktionsansatz wieder auf -78°C ab und ließ dann 2 Tage bei dieser Temperatur stehen. Anschliessend wurde das auskristallisierte KCp abfiltriert. Das Filtrat wurde bei RT bis auf 50 ml eingeengt und mit 100 ml Ether versetzt. Bei 0°C fielen dunkelrote Kristalle aus, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 3.6 g (30 %)

$(CpVH)_2(C_6H_6)$; $C_{16}H_{18}V$; MG = 312

Ber.: C 61.54 %; H 5.77 %; V 32.69 %

Gef.: C 61.51 %; H 5.78 %; V 32.68 %

Fp.: 187°C

IR: u.a. 1795 (m, V-H), 1701 (m, V-H), 1611 (m, V-H) $cm^{-1}$

MS: 312 (20 %, $M^+$), 310 (100 % $(M-H_2)^+$), 232 (60 % $(Cp_2V_2)^+$), 181 (20 %, $Cp_2V^+$), 116 (72 %, $CpV^+$), 78 (10 %, $C_6H_6^+$)

5.14.2. Umsetzung von 20 mit CO

1.08 g 20 (3.46 mol) nahmen bei RT 645 ml CO (97 %) auf. Außerdem wurden 25 ml $H_2$ (30 %) freigesetzt. Laut GC-Analyse enthielt das Kondensat der Reaktionslösung 50 mg Benzol (19 %) sowie 216 mg Cyclohexadien (78 %). Der feste Reaktionsrückstand wurde am HV bei 80°C sublimiert.

Ausbeute: 1.23 g $CpV(CO)_4$ (78 %)

Fp.: 137°C; Literaturangabe [3]: 138°C

5.14.3. Umsetzung von 20 mit LiPh

Eine Lösung von 616 mg 20 (1.97 mol) in 20 ml THF wurde auf -78°C abgekühlt und mit einer Lösung von 337 mg Lithiumphenyl (4.00 mol) in 10 ml THF versetzt. Dabei färbte sich die Reaktionslösung tiefrot. Man ließ auf RT kommen und kondensierte alle bei RT flüchtigen Bestandteile ab. Im Kondensat wurden 126 mg Benzol (82 %) nachgewiesen.

5.14.4. Umsetzung von 20 mit LiEt

Eine Lösung von 868 mg 20 (2.80 mol) in 20 ml THF wurde bei RT an der Gasbürette mit einer Lösung von 204 mg Lithiumethyl (5.60 mol) in 10 ml THF versetzt.

Gasbilanz: Es entstanden 70 ml Ethan/Ethylen-Gemisch (4:1, 52 %).

5.15.1. ($\eta$-Cyclopentadienyl)iodovanadium(II) (16)

In eine Lösung von 2.80 g 20 (8.97 mol) in 50 ml THF wurde bei 0°C eine Lösung von 2.28 g Jod (17.95 mol) in 10 ml THF langsam zugetropft. Man ließ die Reaktionslösung auf RT kommen und versetzte sie dann mit 50 ml Ether. Bei -30°C fielen dunkelrote Kristalle aus, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 4.20 g (74 %)

CpVI(THF) ; $C_9H_{13}OIV$; MG = 315

Ber.: I 40.32 %; V 16.19 %

Gef.: I 39.58 %; V 15.98 %

Die molare Suszeptibilität beträgt $4320 \cdot 10^{-6}$ $cm^3/mol$, die diamagnetische Korrektur $157 \cdot 10^{-6}$ $cm^3/mol$.

Gasbilanz: Bei der Reaktion von 706 mg 20 (2.28 mol) mit 590 mg Jod (4.64 mol) wurden 50 ml $H_2$ (9.1 %) freigesetzt. Im Kondensat der Reaktionslösung wurden 172 mg Benzol (97 %) gaschromatographisch nachgewiesen.

5.15.2. Umsetzung von 16 mit CO

812 mg 16 (2.58 mol) nahmen bei RT 116 ml CO (4.83 mol) auf. Ein definierter Carbonylkomplex konnte bisher nicht isoliert werden.

5.15.3. Ethanolyse von 16

Zu 841 mg 16 (2.80 mol) in 10 ml Pentan wurde 1 ml Ethanol gegeben. Im Kondensat der Reaktionslösung wurden 150 mg THF (75 %) nachgewiesen.

5.15.4. Umsetzung von 16 mit Acetonitril

800 mg festes 16 (2.54 mol) wurden bei RT mit 10 ml Acetonitril versetzt. Anschließend engte man bis zum Öl ein und löste dieses mit 5 ml THF und 10 ml Ether auf. Bei -30°C fielen dunkelrote Kristalle aus, die bei -30°C mit Pentan gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 230 mg 21 (32 %)

CpVI($CH_3CN$); $C_7H_8NIV$; MG = 284

Ber.: N 4.93 %; I 44.72 %; V 17.96 %

Gef.: N 4.85 %; I 43.12 %; V 17.20 %

5.15.5. 16 aus CpV($C_8H_{12}$) (15) und Jod

Eine Lösung von 1.14 g 15 (5.1 mol) in 10 ml THF wurde bei RT mit einer Lösung von 640 mg Jod (5.0 mol) in 10 ml THF versetzt. Nach 5 Stunden wurden 30 ml Ether zugegeben und auf -78°C abgekühlt. Es fielen rote Kristalle aus, die abfiltriert, mit Ether

gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 977 mg (61 %)

Gef.: I 38.83 %; V 16.15 %

5.16.1. Lithium-[bis[(η-cyclopentadienyl)vanadium]tris-(dicyclohexylphosphid)] (23)

Eine Lösung von 3.86 g $Cp_2V$ (21.35 mol) in 40 ml THF wurde bei RT mit einer Lösung von 6.55 g $LiPCy_2$ (32.1 mol) in 50 ml THF versetzt. Nach einer Stunde gab man 100 ml Ether zu. Es fielen sofort orangerote Kristalle an, die dreimal mit je 20 ml Ether gewaschen und anschließend am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 5.30 g (44 %)

$[Li(Et_2O)_2(THF)_2][(CpV)_2(PCy_2)_3]$; $C_{62}H_{112}O_4P_3LiV_2$; MG = 1122

Ber.: C 66.31 %; H 9.98 %; P 8.29 %; Li 0.62 %; V 9.09 %

Gef.: C 66.53 %; H 9.50 %; P 8.42 %; Li 0.63 %; V 9.25 %

Äquivalentleitfähigkeit: Eine 0.025 molare Lösung zeigte einen Widerstand von $3.39 \cdot 10^3\ \Omega \triangleq \Lambda = 8.7\ cm^2/\Omega \cdot mol$.

IR: u.a. 1445, 995, 885 (s, P-$C_6H_{11}$) $cm^{-1}$

5.16.2. Ethanolyse von 23

578 mg 23 (0.53 mol) in 10 ml Pentan wurden mit 1 ml Ethanol versetzt. Im Kondensat der Reaktionslösung wurden 72 mg Ether (92 %) und 83 mg THF (109 %) nachgewiesen.

### 5.17.1. (η-Cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)iodo-vanadium(II) (24)

Zu einer Lösung von 1.53 g 16 (4.77 mol) in 20 ml THF wurden bei RT 1.5 ml Trimethylphosphan (15.4 mol) gegeben. Nach 5 Minuten wurde das THF abgezogen und der Rückstand in 20 ml Ether gelöst. Bei -30°C fielen blaue Kristalle aus, die abfiltriert und am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 1.50 g (80 %)

$CpV(PMe_3)_2I$; $C_{11}H_{23}IP_2V$; MG = 395

Ber.: C 33.42 %; H 5.82 %; I 32.15 %; P 15.70 %; V 12.91 %

Gef.: C 33.45 %; H 6.11 %; I 32.12 %; P 15.61 %; V 12.71 %

Fp.: 144°C

IR: u.a. 1298, 1275, 943, 722 (s, $PMe_3$) $cm^{-1}$

### 5.17.2. Umsetzung von 24 mit CO

650 mg 24 (1.64 mol) nahmen bei RT 50 ml CO (2.10 mol, 1.26 Eq.) auf. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand mit 20 ml Ether versetzt. Man filtrierte ein rotes Pulver ab, das sich laut MS-Analyse als ein Gemisch von $CpV(PMe_3)_2(CO)_2$ und $CpVPMe_3(CO)_3$ erwies. Aus der Mutterlauge wurden durch fraktionierte Kristallisation rote und schwarze Kristalle erhalten.

1. Fraktion (-30°C): 240 mg rote Kristalle

Laut MS-Analyse handelt es sich bei der Substanz um ein Gemisch von $CpV(PMe_3)_2(CO)_2$ und $CpVPMe_3(CO)_3$.

2. Fraktion (-80°C): 230 mg 29 (54 %)

$CpV(PMe_3)_2I_2$; $C_{11}H_{23}I_2P_2V$; MG = 522

Ber.: I 48.66 %; P 11.88 %; V 9.77 %

Gef.: I 51.62 %; P 12.55 %; V 10.34 %

IR: u.a. 1277, 945, 721 (s, $PMe_3$) $cm^{-1}$

5.18.1. (η-Cyclopentadienyl)-[ethylenbis(diphenylphosphan)]-iodovanadium(II) (25)

Eine Lösung von 1.0 g 16 (3.11 mol) in 30 ml THF wurde bei RT mit einer Lösung von 1.26 g diphos (3.20 mol) in 20 ml THF versetzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der hellgrüne feste Rückstand in 30 ml Ether digeriert, filtriert, mit Ether gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet.

Ausbeute: 1.5 g (75 %)

CpVdiphosI; $C_{31}H_{29}IP_2V$; MG = 641

Ber.: I 19.81 %; P 9.67 %; V 7.96 %

Gef.: I 19.63 %; P 9.61 %; V 8.10 %

IR: u.a. 1570 (m), 1480 (m), 1435, 740, 695, 515 (s) (diphos) $cm^{-1}$

5.18.2. Umsetzung von 25 mit CO

943 mg 25 (1.47 mol) nahmen bei RT 30 ml CO (86 %) auf. Der dabei gebildete gelbgrüne Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet.

Ausbeute: 415 mg 27 (74 %)

CpVdiphosI$_2$; $C_{31}H_{29}I_2P_2V$; MG = 768

Ber.: C 48.44 %; I 33.07 %; P 8.07 %; V 6.64 %

Gef.: C 47.92 %; I 33.85 %; P 8.04 %; V 6.43 %

IR: u.a. 1585 (w), 1570 (w), 1482 (m), 1432, 745, 695, 520 (s) (diphos) $cm^{-1}$

Die Mutterlauge wurde bis zur Trockne eingeengt und der orangerote Rückstand aus Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 380 mg 28 (91 %)

IR: u.a. 1862, 1760 (s, CO) $cm^{-1}$

5.14. π-Cyclopentadienyl[ethylenbis(dicyclohexylphosphan)]-iodovanadium(II) (26)

Eine Lösung von 1.81 g 7b (5.64 mol) in 20 ml THF wurde bei RT mit einer Lösung von 4.4 g dcpe (9.04 mol) in 20 ml THF versetzt. Anschließend wurde das THF weitgehend abgezogen. Der hellblaue Rückstand wurde mit 20 ml Ether digeriert, filtriert, mit Ether gewaschen und am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 2.48 g (66 %)

CpVdcpeI; $C_{31}H_{53}IP_2V$; MG = 665

Ber.: C 55.94 %; H 7.97 %; I 19.10 %; P 9.32 %; V 7.67 %

Gef.: C 54.98 %; H 7.39 %; I 19.36 %; P 9.09 %; V 7.98 %

IR: u.a. 1445, 908, 885, 850, 813 (s, dcpe) $cm^{-1}$

5.20.1. Lithium-($\eta$-cyclopentadienyl)bis($\eta^1$-allyl)vanadat(II) (22)

Eine Lösung von 10.6 g $Cp_2V$ (58.5 mol) in 100 ml THF wurde auf 0°C abgekühlt und mit 56 ml einer 2.1 molaren etherischen Lösung von Lithiumallyl (117.6 mol) versetzt. Unter Rühren ließ man auf RT kommen, destillierte das Lösungsmittel bis zur beginnenden Kristallisation ab und gab 100 ml TMED sowie 200 ml Ether zu. Bei 0°C fielen orangerote Kristalle aus, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 15.2 g (81 %)

$[Li(TMED)][CpV(C_3H_5)_2]$; $C_{17}H_{31}N_2LiV$; MG = 321

Ber.: N 8.72 %; Li 2.15 %; V 15.89 %

Gef.: N 8.55 %; Li 2.15 %; V 14.87 %

Äquivalentleitfähigkeit: Eine 0.11 molare Lösung zeigte einen Widerstand von $1.08 \cdot 10^3\ \Omega \triangleq \Lambda = 6.2\ cm^2/\Omega \cdot mol$.

IR: u.a. 1507 (w, $\pi$-allyl) $cm^{-1}$

5.20.2. Umsetzung von 22 mit CO

962 mg 22 (3.00 mol) nahmen bei RT 230 ml CO (91 %) auf. Das Kondensat der Reaktionslösung enthielt 113 mg Hexadien(1,5) (46 %). Der Rückstand der Reaktion wurde mit 50 ml Toluol extrahiert. Dabei blieben 347 mg $Li_2\ CpV(CO)_3$ ungelöst, die abfiltriert und getrocknet wurden. Das IR-Spektrum der Substanz entspricht dem in der Literatur [14] angegebenen.

Das Filtrat wurde zur Trockne eingeengt und der feste Rückstand am HV bei 80°C sublimiert.

Ausbeute: 310 mg $CpV(CO)_4$ (91 %)

Fp.: 137°C; Literaturangabe [3]: 178°C

Die IR- und MS-Spektren der Substanz entsprechen denen einer authentischen Probe $CpV(CO)_4$.

5.20.3. Protolyse von 22

Zu einer Lösung von 570 mg 22 (gef.: 1.89 % Li; 1.57 mol) in 10 ml THF wurden bei RT an der Gasbürette 5 ml verdünnte Schwefelsäure langsam zugetropft.

Gasbilanz: Es entstanden neben 12 ml $H_2$ (75 %) 61 ml Propen (81 %).

5.20.4. Umsetzung von 22 mit Wasserstoff

Eine Lösung von 1.12 g 22 (gef.: 1.89 % Li; 3.1 mol) in 20 ml THF wurde an der Gasbürette bei RT mit Wasserstoff umgesetzt.

Gasbilanz: 22 nahm 154 ml $H_2$ (103 %) auf.

Im Kondensat der Reaktionsmischung wurden 130 mg Hexan (52 %) gaschromatographisch nachgewiesen.

5.21.1. Lithium-($\eta$-cyclopentadienyl)(naphthalin)vanadat(0) (31)

Eine Lösung von 2.5 g 22 (7.8 mol) in 40 ml THF wurde bei RT mit einer Lösung von 1.0 g Naphthalin (7.8 mol) in 20 ml THF versetzt und unter kräftigem Rühren an der Gasbürette 8 Stunden mit Wasserstoff umgesetzt. Nach Einengen auf 10 ml $^+$ wurden 10 ml TMED und 10 ml Ether zugegeben. Bei -30°C fielen dunkelgrüne Kristalle aus, die bei -30°C abfiltriert, mit kaltem Ether gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 2.4 g (83 %)

$[Li(TMED)][CpV(C_{10}H_8)]$ ; $C_{21}H_{29}N_2LiV$; MG = 367

Ber.: Li 1.91 %; V 13.90 %

Gef.: Li 1.82 %; V 14.34 %

Äquivalentleitfähigkeit: Eine 0.03 molare Lösung zeigte einen Widerstand von $9.0 \cdot 10^3\,\Omega \triangleq \Lambda = 2.9\ cm^2/\Omega \cdot mol$.

IR: u.a. 1597, 1510, 1392, 1310, 742, 700 (m, Naphthalin) $cm^{-1}$

Gasbilanz: Es wurden 307 ml $H_2$ (82 %) aufgenommen.

+ Nach Abkondensieren aller bei RT flüchtiger Bestandteile wurden im Kondensat 335 mg Hexan (53 %) gaschromatographisch nachgewiesen.

### 5.21.2. Umsetzung von 31 mit CO

943 mg 31 (2.57 mol) nahmen bei RT 207 ml CO (96 %) auf. Die Reaktionslösung wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand IR- und MS-spektroskopisch als ein Gemisch von $Li_2[CpV(CO)_3]$, $CpV(CO)_4$ und Naphthalin identifiziert.

### 5.22.1. ($\eta$-Cyclopentadienyl)bis($\eta^3$-allyl)vanadium(III) (32)

a) Eine Lösung von 14.6 g 22 (45.5 mol) in 200 ml THF wurde auf -78°C abgekühlt und unter Rühren mit 4.1 ml Allylbromid (47.0 mol) versetzt. Man ließ auf RT kommen, destillierte das Lösungsmittel ab, trocknete den festen Rückstand eine Stunde bei RT am HV und extrahierte diesen fünfmal mit je 20 ml Hexan. Bei -30°C fielen rotviolette Kristalle aus, die abfiltriert und am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 6.2 g (69 %)

$CpV(C_3H_5)_2$; $C_{11}H_{15}V$; MG = 198

Ber.: C 66.67 %; H 7.58 %; V 25.76 %

Gef.: C 66.05 %; H 7.18 %; V 26.82 %

Fp.: 96°C

Die molare Suszeptibilität bei RT beträgt $2779 \cdot 10^{-6}$ $cm^3/mol$, die diamagnetische Korrektur $119 \cdot 10^{-6}$ $cm^3/mol$.

IR: u.a. 1510 (m, $\pi$-allyl) $cm^{-1}$

MS: 198 (4 %, $M^+$), 194 (7 %, $(CpVC_6H_6)^+$), 157 (28 %, $(CpVC_3H_5)^+$), 116 (100 %, $CpV^+$)

b) Eine Lösung von 5.5 g $Cp_2V$ (30.4 mol) in 50 ml THF wurde bei 0°C mit einer Lösung von 2.9 g Lithiumallyl (60.8 mol) in 18 ml Ether versetzt. Nach einer Stunde wurde die Reaktionslösung auf -78°C abgekühlt und mit 2.96 ml Allylbromid (34.0 mol) versetzt. Nach Erwärmen auf RT wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der feste Rückstand wurde eine Stunde am HV bei RT getrocknet und anschließend mit 150 ml Hexan versetzt. Der unlösliche Rückstand (LiBr, LiCp) wurde abfiltriert und das Filtrat auf 100 ml eingeengt. Bei -30°C fielen rotviolette Nadeln aus, die abfiltriert und bei RT am ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 3.67 g (61 %)

Die analytischen Daten stimmen mit den unter a) beschriebenen überein.

### 5.22.2. Umsetzung von 32 mit CO

1.72 g 32 (8.68 mol) nahmen bei RT 804 ml CO (98 %) auf. Im Kondensat der Reaktionslösung wurden 536 mg Hexadien(1,5) (75 %) nachgewiesen. Der Reaktionsrückstand wurde am HV bei 80°C sublimiert.

Ausbeute: 1.71 g $CpV(CO)_4$ (86 %)

Fp.: 137°C; Literaturangabe [3]: 138°C

### 5.22.3. Protolyse von 32

Zu einer Lösung von 517 mg 32 (2.6 mol) in 10 ml THF wurden an der Gasbürette bei RT 4 ml verdünnte Schwefelsäure getropft.

Gasbilanz: Es entstanden 116 ml Propen (93 %).

### 5.22.4. Umsetzung von 32 mit Methyleniodid

Zu einer Lösung von 505 mg 32 (2.6 mol) in 10 ml THF wurden bei RT 0.2 ml Methyleniodid (2.6 mol) gegeben. Nach 24 Stunden wurden alle bei RT flüchtigen Bestandteile abkondensiert. Im Kondensat der Reaktionslösung wurden 55 mg Heptadien(1,6) (23 %) gaschromatographisch nachgewiesen.

### 5.22.5. Umsetzung von 32 mit Aceton

Eine Lösung von 2.24 g 32 (11.3 mol) in 20 ml Ether wurde bei RT mit 1.80 ml Aceton (24.8 mol) versetzt. Nach einer Stunde wurden 20 ml halbkonzentrierte Salzsäure zugegeben, die wäßrige Phase wurde viermal mit je 20 ml Ether extrahiert, die vereinigten

Etherphasen wurden zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über wasserfreiem $Na_2SO_4$ getrocknet, vom Trockenmittel abfiltriert und bis 120°C bei 1 bar destilliert. Im Destillat wurden 2.25 g 2-Methyl-4-penten-2-ol (89 %) gaschromatographisch nachgewiesen.

5.23.1. Kalium-($\eta$-cyclopentadienyl)bis($\eta^3$-allyl)vanadat(II) (33)

Eine Lösung von 2.04 g 32 (10.30 mol) in 20 ml THF wurde bei 0°C mit Kalium gerührt. Nach zwei Stunden wurde überschüssiges Kalium bei 0°C abfiltriert und das Filtrat mit 60 ml Ether versetzt. Dabei fiel ein roter Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV getrocknet wurde.

Ausbeute: 2.1 g (86 %)

$K[CpV(C_3H_5)_2]$; $C_{11}H_{15}KV$; MG = 237

Ber.: K 16.45 %; V 21.52 %

Gef.: K 15.72 %; V 21.35 %

Äquivalentleitfähigkeit: Eine 0.19 molare Lösung zeigte einen Widerstand von $8.18 \cdot 10^2\ \Omega \ \hat{=}\ \Lambda = 4.7\ cm^2/\Omega \cdot mol$.

IR: u.a. 1513 (w), 1460 (s) ($\pi$-allyl) $cm^{-1}$

5.23.2. Protolyse von 33

Eine Lösung von 492 mg 33 (2.06 mol) in 10 ml THF wurde bei RT an der Gasbürette mit 4 ml verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Gasbilanz: Neben 15 ml $H_2$ (60 %) entstanden 74 ml Propen (75 %).

5.24.1. ($\eta$-Cyclopentadienyl)($\eta^3$-allyl)iodovanadium(III) (34)

Eine Lösung von 3.05 g 32 (15.40 mol) in 10 ml THF wurde auf 0°C abgekühlt und mit einer Lösung von 1.96 g Jod (15.40 mol) in 20 ml THF versetzt. Man ließ unter Rühren auf RT kommen + und gab 20 ml Ether zu. Bei -30°C fielen rote Kristalle aus, die abfiltriert und am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 4.6 g (88 %)

CpV($C_3H_4$)I(THF); $C_{12}H_{18}OIV$; MG = 356

Ber.: I 35.67 %; V 14.33 %

Gef.: I 36.69 %; V 14.96 %

Fp.: 137°C unter Zersetzung

IR: u.a. 1509 $cm^{-1}$ (s, $\pi$-allyl)

+ Nach Abkondensieren aller bei RT flüchtiger Bestandteile wurden im Kondensat 583 mg Hexadien(1,5) (90 %) gaschromatographisch nachgewiesen.

Die molare Suszeptibilität bei RT beträgt $5200 \cdot 10^{-6}$ $cm^3/mol$, die diamagnetische Korrektur $189 \cdot 10^{-6}$ $cm^3/mol$. Die gefundenen Suszeptibilitätswerte sind abhängig von der Feldstärke und deuten auf ein antiferromagnetisches Verhalten der Substanz hin.

6.24.2. Protolyse von 34

a) Zu 833 mg 34 (2.34 mol) in 10 ml Hexan wurde bei RT 1 ml Ethanol gegeben. Im Kondensat der Reaktionslösung wurden 138 mg THF (81 %) gefunden.

b) Zu einer Lösung von 503 mg 34 (1.41 mol) in 10 ml THF tropfte man bei RT an der Gasbürette 4 ml verdünnte Schwefelsäure.
Gasbilanz: Es entstanden 32 ml Propen (92 %).

5.25. ($\eta$-Cyclopentadienyl)($\eta^3$-allyl)(triphenylphosphan)iodo-vanadium(III) (35)

Eine Lösung von 944 mg 34 (2.65 mol) in 20 ml THF wurde bei RT mit einer Lösung von 726 mg (2.77 mol) Triphenylphosphan in 10 ml THF versetzt. Nach 24 Stunden engte man bis auf 15 ml ein und gab 20 ml Ether zu. Bei -30°C fielen rote Kristalle aus, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV getrocknet wurden.
Ausbeute: 550 mg (38 %)
$CpV(C_3H_5)(PPh_3)I$; $C_{26}H_{25}IPV$; MG = 546
Ber.: C 57.14 %; H 4.59 %; I 23.26 %; P 5.68 %; V 9.34 %
Gef.: C 56.70 %; H 4.76 %; I 24.15 %; P 5.78 %; V 9.70 %
IR: u.a. 1520, 1022, 1238/1226 (m, $\pi$-allyl); 1585/1565, 1478, 1430, 745, 695, 515 (s, $PPh_3$) $cm^{-1}$

5.26. ($\eta$-Cyclopentadienyl)($\eta^3$-allyl)(trimethylphosphan)iodo-vanadium(III) (36)

Eine Lösung von 2.31 g 34 (6.49 mol) in 40 ml THF wurde bei RT mit 1.5 ml Trimethylphosphan (15.5 mol) versetzt. Nach einer Stunde wurde die Reaktionslösung auf 20 ml eingeengt und mit 20 ml Ether versetzt. Bei -78°C fielen rote Kristalle aus, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 1.84 g (79 %)

$CpV(C_3H_5)(PMe_3)I$; $C_{11}H_{19}IPV$; MG = 360

Ber.: H 5.28 %; I 35.28 %; P 8.61 %; V 14.17 %

Gef.: H 5.48 %; I 34.39 %; P 8.33 %; V 13.86 %

IR: u.a. 1518, 1220 (s, $\pi$-allyl); 1302/1280, 955, 722 (s, $PMe_3$) $cm^{-1}$

5.27.1. Lithium-($\eta$-cyclopentadienyl)(cyclooctatetraen)-vanadat(II) (37)

Eine Lösung von 4.03 g $Cp_2V$ (22.2 mol) in 40 ml THF wurde auf $0^oC$ abgekühlt und mit einer Lösung von 5.0 g $Li_2COT \cdot 1.5$ THF (22.1 mol) in 20 ml THF versetzt. Nach 3 Stunden gab man 30 ml TMED und 30 ml Ether zu. Bei $0^oC$ fielen gelbe Kristalle aus, die abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 4.1 g (54 %)

$[Li(TMED)][CpVCOT]$; $C_{19}H_{29}N_2LiV$; MG = 343

Ber.: Li 2.04 %; V 14.87 %

Gef.: Li 1.98 %; V 15.08 %

Äquivalentleitfähigkeit: Eine 0.1 molare Lösung zeigte einen Widerstand von $5.78 \cdot 10^3\ \Omega \triangleq \Lambda = 1.3\ cm^2/\Omega \cdot mol$.

IR: u.a. 1600 (m, C=C), 765, 624, 435 (s, COT) $cm^{-1}$

5.27.2. Umsetzung von 37 mit CO

816 mg 37 (2.38 mol) nahmen bei RT 104 ml CO (91 %) auf. Die Reaktionslösung wurde mit 10 ml TMED versetzt. Der sofort gebildete

orangerote Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet.

Ausbeute: 535 mg (56 %)

$[Li(TMED)][CpVCOT(CO)_2]$; $C_{21}H_{29}N_2O_2LiV$; MG = 399

Ber.: C 63.16 %; H 7.27 %; Li 1.73 %; V 12.78 %

Gef.: C 60.80 %; H 7.34 %; Li 1.73 %; V 11.83 %

IR: u.a. 2015 (m), 1950, 1910, 1790/1758, 1680/1650 (s, CO); 1600 (m, C=C) $cm^{-1}$

5.28. ($\eta$-Cyclopentadienyl)($\eta^3$-allyl)(cyclooctatetraen)-vanadium(II) (39)

Eine Lösung von 1.26 g 37 (3.67 mol) in 20 ml THF wurde bei $0^oC$ mit 0.31 ml Allylbromid (3.67 mol) versetzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der ölige Rückstand mit 20 ml Hexan versetzt. Man filtrierte vom gebildeten LiBr ab. Aus dem Filtrat fiel bei $-30^oC$ ein rotes Öl aus. Die Mutterlauge wurde abgehebert, das verbleibende Öl am ÖV bei RT von restlichem Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 517 mg (54 %)

$CpV(C_3H_5)COT$; $C_{16}H_{18}V$; MG = 261

Ber.: C 73.56 %; H 6.90 %; V 18.87 %

Gef.: C 73.89 %; H 7.35 %; V 19.54 %

IR (in THF): u.a. 1630 (m, C=C), 1570 (m, allyl) $cm^{-1}$

MS: 261 (40 %, $M^+$), 220 (54 %, $(CpVCOT)^+$), 218 (26 %, $(CpVCOT-H_2)^+$), 116 (100 %, $CpV^+$)

## 5.29. Bis-[(η-cyclopentadienyl)(octadien-diyl)vanadium]zink (40)

Zu einer Lösung von 934 mg 19 (2.11 mol) in 20 ml THF wurde bei 0°C eine Lösung von 270 mg $ZnCl_2 \cdot 1.5$ THF (1.06 mol) in 10 ml THF gegeben. Unter Rühren ließ man auf RT kommen, destillierte das Lösungsmittel ab und extrahierte den festen Rückstand achtmal mit je 10 ml heißem Toluol (80°C). Bei -30°C fielen goldgelbe Kristalle aus, die abfiltriert und am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 393 mg (73 %)

$[CpV(C_8H_{12})]_2Zn$; $C_{26}H_{34}V_2Zn$; MG = 513

Ber.: C 60.82 %; H 6.63 %; Zn 12.67 %

Gef.: C 61.60 %; H 6.88 %; Zn 12.32 %

Zersetzungspunkt: 90°C

IR: u.a. 1495 (w, π-allyl) $cm^{-1}$

## 5.30. Bis-[(η-cyclopentadienyl)bis($\eta^3$-allyl)vanadium]zink (41)

Zu einer Lösung von 2.39 g 22 (7.44 mol) in 20 ml THF wurde bei RT eine Lösung von 750 mg $ZnCl_2 \cdot 1.5$ THF (3.15 mol) in 10 ml THF gegeben. Nach zwei Minuten wurde der gebildete gelbgrüne Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet.

Ausbeute: 834 mg (49 %)

$[CpV(C_3H_5)_2]_2Zn$; $C_{22}H_{30}V_2Zn$; MG = 461

Ber.: V 22.12 %; Zn 14.18 %

Gef.: V 21.43 %; Zn 13.86 %

IR: u.a. 1500, 1215, 1018 (m, π-allyl) $cm^{-1}$

## 5.31. Bis-[(η-cyclopentadienyl)(cyclooctatetraen)vanadium]zink (42)

Eine Lösung von 1.64 g 37 (4.5 mol) in 30 ml THF wurde bei RT mit einer Lösung von 547 mg $ZnCl_2 \cdot 1.5$ THF (2.2 mol) in 10 ml THF versetzt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand mit 30 ml Toluol versetzt. Anschließend wurde vom unlöslichen LiCl abfiltriert und das Filtrat bei -30°C abgestellt. Es fielen olivgrüne Kristalle aus, die abfiltriert, mit kaltem Pentan (0°C) gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 450 mg (40 %)

$[CpVCOT]_2Zn$; $C_{26}H_{26}V_2Zn$; MG = 505

Ber.: C 61.78 %; H 5.15 %; V 20.20 %; Zn 12.87 %

Gef.: C 61.76 %; H 5.17 %; V 20.39 %; Zn 12.84 %

IR: u.a. 1595 (m, C=C), 1465 (m), 930, 845, 765, 648, 445 (s, COT) $cm^{-1}$

## 5.32. Bis-[(η-cyclopentadienyl)(octadien-diyl)vanadium]mangan (43)

Eine Lösung von 2.89 g 19 (6.54 mol) in 40 ml THF wurde mit einer Lösung von 606 mg $Cp_2Mn$ (3.27 mol) in 30 ml THF bei RT versetzt. Die gebildeten braunen Kristalle wurden sofort abfiltriert, mit Ether gewaschen und bei RT am ÖV getrocknet.

Ausbeute: 1.3 g (81 %)

$[CpV(C_8H_{12})]_2Mn$; $C_{26}H_{34}MnV_2$; MG = 503

Ber.: C 61.90 %; H 6.74 %; Mn 10.90 %; V 20.28 %

Gef.: C 61.60 %; H 6.80 %; Mn 10.54 %; V 20.25 %

5.33. Bis-[(η-cyclopentadienyl)bis(η³-allyl)vanadium]mangan (44)

Zu einer Lösung von 3.18 g 22 (9.9 mol) in 50 ml THF wurde bei RT eine Lösung von 744 mg $Cp_2Mn$ (4.02 mol) gegeben. Nach zwei Minuten wurde der gebildete rote Niederschlag abfiltriert, zweimal mit je 10 ml THF gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet.

Ausbeute: 1.6 g (72 %)

$[CpV(C_3H_5)_2]_2Mn$; $C_{22}H_{30}MnV_2$; MG = 451

Ber.: C 58.54 %; H 6.65 %; Mn 12.20 %; V 22.60 %

Gef.: C 61.40 %; H 6.55 %; Mn 11.40 %; V 19.90 %

IR: u.a. 1490, 1220/1204 (m, π-allyl) $cm^{-1}$

5.34. Bis-[(η-cyclopentadienyl)(cyclooctatetraen)vanadium]-mangan (45)

Eine Lösung von 1.27 g 37 (3.7 mol) in 20 ml THF wurde bei RT mit einer Lösung von 334 mg $Cp_2Mn$ (1.8 mol) in 10 ml THF versetzt. Die Reaktionslösung wurde zur Trockne eingeengt, der Rückstand eine Stunde am HV getrocknet und mit 30 ml Toluol versetzt. Anschliessend wurde vom unlöslichen LiCp abfiltriert und das Filtrat bei -78°C abgestellt. Es fielen grüngelbe Kristalle aus, die abfiltriert, mit Pentan gewaschen und am ÖV bei RT getrocknet wurden.

Ausbeute: 370 mg (40 %)

$[CpVCOT]_2Mn$; $C_{26}H_{26}MnV_2$; MG = 495

Ber.: C 63.03 %; H 5.25 %; Mn 11.11 %; V 20.60 %

Gef.: C 62.79 %; H 4.94 %; Mn 11.21 %; V 20.57 %

IR: u.a. 1588 (m, C=C); 1450, 935, 850, 760, 640, 450 (s, COT) $cm^{-1}$

Literaturverzeichnis


1) a. D.S. Trifan, L. Nicholus, J. Am. Chem. Soc. 79, 2746 (1957)
b. G.W. Watt, L.J. Baye, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 2099 (1964)
c. J.M. Osgerby, P.L. Paulson, J.C.S. 1961, 4604
d. A.V. Nesmeianov, E.V. Leonova, N.S. Kochetkova, L.Ya. Golovleva, Dokl. Chem. 191, 285 (1970)
e. H.P. Fritz, L. Schäfer, Chem. Ber. 97, 1829 (1964)

2) a. K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J.C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 88, 808 (1976)
b. K. Jonas, Habilitationsschrift, Bochum 1978
c. L. Schieferstein, Dissertation, Bochum 1978
d. K. Jonas, L. Schieferstein, Angew. Chem. 91, 590 (1979)
e. K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 91, 590 (1979)
f. D. Habermann, Dissertation, Bochum 1980
g. K. Jonas, C. Krüger, Angew. Chem. 92, 513 (1980)
h. K. Jonas, Adv. in Organomet. Chem., Vol. 19, 97 (1981)

3) a. E.O. Fischer, W. Hafner, Z. Naturforsch. 9b, 503 (1954)
b. R.B. King, Organometal. Syntheses, N.Y. 1, 64 (1965)

4) a. E.O. Fischer, H.P. Kögler, Chem. Ber. 90, 250 (1957)
b. E.O. Fischer, A. Reckziegler, Chem. Ber. 94, 2204 (1961)

5) R.B. King, F.G.A. Stone, J. Am. Chem. Soc. 81, 5263 (1959)

6) E. Steinrücke, Dissertation, TH Aachen 1966

7) W.E. Geiger jr., J.D.L. Holloway, J. Am. Chem. Soc. 101, 2038 (1979)

8) K. Jonas, Angew. Chem. 87, 809 (1975)

9) E. DeBoer, Adv. in Organomet. Chem., Vol. 2, 115 (1964)

10) F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 3. Auflage, Verlag Chemie

11) R.B. King, F.G.A. Stone, Inorg. Synth. 7, 99 (1963)

12) E.O. Fischer, H.P. Kögler, P. Kuzel, Chem. Ber. 93, 3006 (1960)

13) a. W. Strohmeier, F.-J. Müller, Chem. Ber. 100, 2812 (1967)
b. E.O. Fischer, E. Louis, R.J.J. Schneider, Angew. Chem. 80, 122 (1968)

14) E.O. Fischer, R.J.J. Schneider, Angew. Chem. 79, 537 (1967)

15) G. Fachinetti, S. Del Nero, C. Floriani, J.C.S. Dalton 1046 (1976)

16) K. Issleib, A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1118 (1959)

17) a. G.B. Robertson, P.O. Whimp, R. Colton, C.J. Rix, Chem. Commun. 573 (1971)
b. G.B. Robertson, P.O. Whimp, J. Organomet. Chem. 60, C11 (1973)

18) a. J. Chatt, A.G. Weed, J. Organomet. Chem. 27, C15 (1971)
b. R. Mason, K.M. Thomas, G.A. Heath, J. Organomet. Chem. 90, 195 (1975)

19) a. B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966)
b. K. Jonas, Dissertation, Bochum 1968

20) P.W. Jolly, G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Vol. II, Organic Synthesis, Acad. Press. N.Y. (1975)

21) a. H.-J. Kablitz, Dissertation, Bochum 1971
b. H.-J. Kablitz, G. Wilke, J. Organomet. Chem. 51, 241 (1973)

22) a. R. Kallweit, Dissertation, Bochum 1974
b. E.G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel, W. Stempfle, G. Wilke, J. Organomet. Chem. 97, 182 (1975)

23) a. G. Wilke, Angew. Chem. 72, 581 (1960)
b. G. Wilke et al., Angew. Chem. 75, 10 (1963)
c. B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, J. Brandt, E.G. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 727, 143 (1969)

24) E. Keulen, F. Jellinek, J. Organomet. Chem. 5, 490 (1966)

25) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham (1962)

26) a. K. Jonas, L. Schieferstein, unveröffentlicht
b. C. Krüger et al., unveröffentlicht

27) G. Allegra, G. Tettamanti Casagrande, A. Immirzi, L. Porri, G. Vitulli, J. Am. Chem. Soc. 92, 289 (1970)

28) H.J. DeLief de Meijer, M. Jansen, G.J.M. van der Kerk, Rec. Trav. Chim. 80, 831 (1961)

29) G. Wilkinson, P.L. Pauson, J.M. Birmingham, F.A. Cotton, J. Am. Chem. Soc. 75, 1011 (1953)

30) E.O. Fischer, S. Vigoureux, P. Kuzel, Chem. Ber. 93, 701 (1960)

31) K. Thiele, L. Oswald, Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 231 (1976)

32) J.M. Coleman, L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 89, 542 (1967)

33) K. Jonas, unveröffentlicht

34) a. C. Barnett, C. Krüger, Cryst. Struct. Comm. 2, 85 (1973)
b. C. Krüger, unveröffentlicht

35) H. Behrens, H. Brandl, Z. Naturforsch. 22b, 1353 (1967)

36) Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorg. Chem., 71.-80. Auflage, DeGryter Verlag, Berlin (1971)

37) a. A.N. Nesmeianov, E.G. Perevalova, Z.A. Beinoravichute, Proc. Acad. Sci. USSR 112, 439 (1957)
b. M. Walczak, K. Walczak, R. Mink, M.D. Rausch, G. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 100, 6382 (1978)

38) W.R. McChellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muetterties, B.W. Hawk, J. Am. Chem. Soc. 83, 1601 (1961)

39) G. Wilkinson, F.A. Cotton, J.M. Birmingham, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 95 (1956)

40) a. G.A. Razuvaev, V.N. Latyaeva, A.N. Lizzera, N.N. Spiridonova, Z. obsc. Chim. 41, 2718 (1971)
b. E. Kurras, Z. Anorg. Allg. Chem. 351, 268 (1957)

41) W. Seidel, P. Scholz, Z. Chem. 18, 106 (1978)

42) U. Franke, E. Weiss, J. Organomet. Chem. 172, 341 (1979)

43) a. M.L. Green, P.L.I. Nagy, Adv. Organomet. Chem. 2, 325 (1964)
b. K.-H. Thiele, S. Wagner, J. Organomet. Chem. 20, P25 (1969)

44) H.P. Fritz, H. Keller, Chem. Ber. 95, 158 (1962)

45) W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, Syn. React. Inorg. Metallorg. Chem. 4, 149 (1974)

46) a. D. Seyferth, M.A. Weiner, J. Org. Chem. 26, 4797 (1961)
b. T.E. Londergan, Chem. Abstr. 50, 15588 (1956)

47) a. F.J. Cordes, Chem. Ber. 95, 3048 (1962)
b. G. Wittig, E. Benz, Chem. Ber. 91, 873 (1958)

48) D. Henneberg, B. Weimann, E. Ziegler, Chromatographia 7, 483 (1974)

49) C. Krüger, Angew. Chem. 84, 127 (1972)

50) a. G. Schomburg, H. Husmann, F. Weeke, J. Chromat. 99, 63 (1974)
b. G. Schomburg, H. Husmann, Chromatographia 8, 517 (1975)
c. G. Schomburg, R. Dielmann, H. Husmann, F. Weeke, J. Chromat. 122, 55 (1976)
d. G. Schomburg, H. Husmann, F. Weeke, Chromatographia 10, 580 (1977)

51) G. Wilke, Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, Vol. 3, 1 (1979)

Lebenslauf

| | |
|---|---|
| 5. März 1957 | geboren als Sohn des Bergmanns Heinrich Wiskamp und seiner Ehefrau Brunhilde in Duisburg |
| 1963 - 1967 | Besuch der Volksschule in Mülheim-Ruhr, Bülowstraße |
| 1967 - 1975 | Besuch des Städtischen Gymnasiums in Mülheim-Ruhr |
| Oktober 1975 | Beginn des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum |
| September 1979 | Abschluß des Chemiestudiums mit einer Diplom-Arbeit bei Professor Dr. G. Snatzke |
| seit Dezember 1979 | Anfertigung einer Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr |